This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

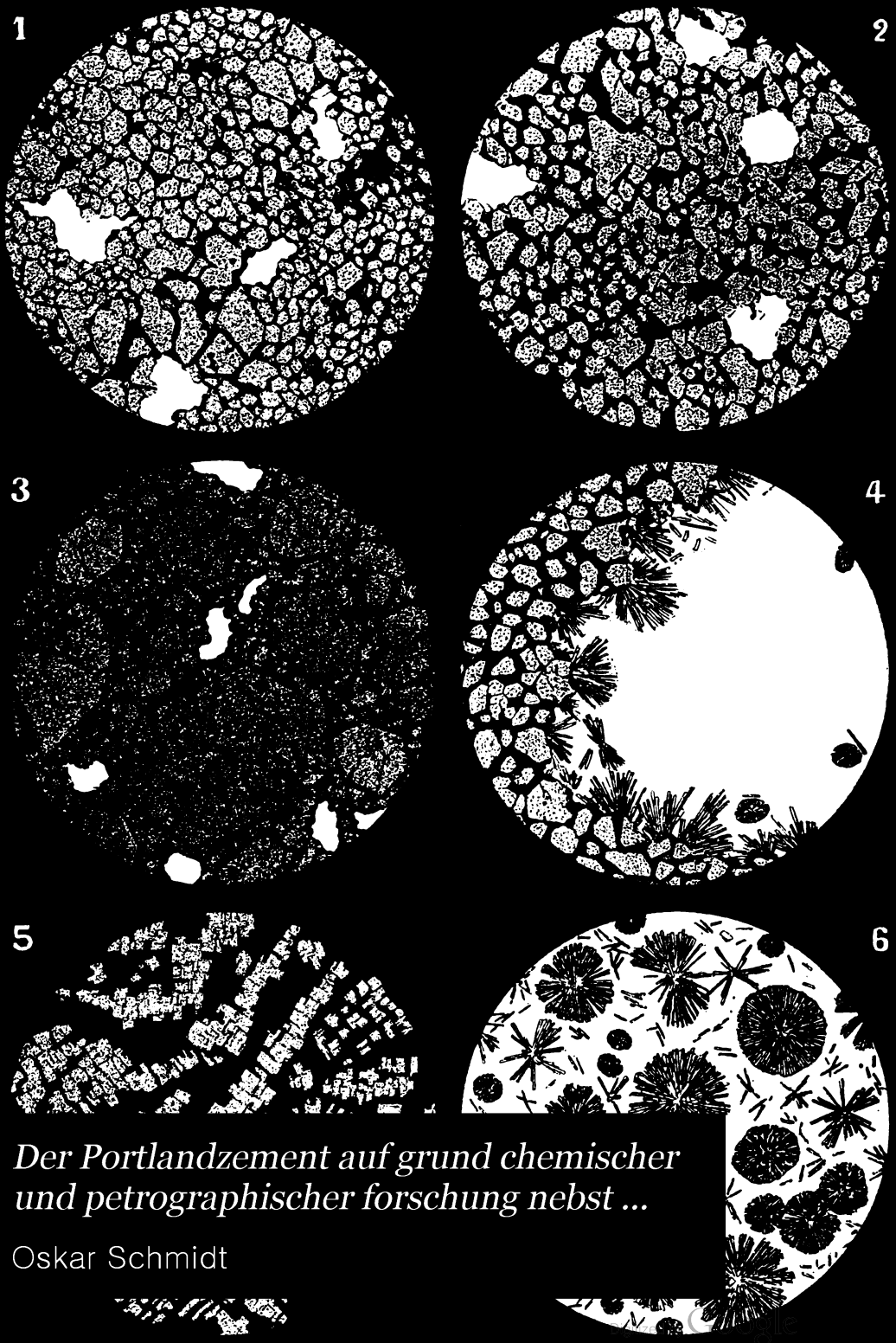
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Der Portlandzement auf grund chemischer und petrographischer forschung nebst ...

Oskar Schmidt

Digitized by Google

Der Portlandzement

auf Grund

chemischer und petrographischer Forschung

nebst einigen neuen Versuchen.

Von

Dr. Oskar Schmidt
in Stuttgart.

Mit 8 Abbildungen.

Stuttgart
Verlag von Konrad Wittwer
1906.

Digitized by Google

Alle Rechte vorbehalten.

Carl Hammer, Hofbuchdruckerei, Stuttgart.

Digitized by Google

6226079

99461
SEP 20 190
SNG
SCH5

Vorwort.

Die Frage nach der „Konstitution“ des Portlandzements, d. h. nach den Vorgängen, welche beim Brennen und bei der Erhärtung stattfinden, wurde zuerst auf rein chemischem Weg, später mit petrographischen Forschungsmethoden und ganz neuerdings mit den Hilfsmitteln der physikalischen Chemie zu lösen versucht. Wenn auch das Studium hierüber noch keineswegs abgeschlossen ist, so dürfte es doch gerechtfertigt erscheinen, jetzt schon eine zusammenfassende Darstellung der Chemie des Portlandzements zu geben, denn das bisher Erreichte ist nicht so unbedeutend, als gewöhnlich angenommen wird. Besonders seit das Mikroskop zur Untersuchung herangezogen wird, hat sich eine Reihe von wichtigen Tatsachen ergeben, deren allgemeinere Kenntnis auch in praktischer Beziehung von Interesse sein dürfte.

Herrn Dr. K. Unger danke ich auch an dieser Stelle bestens für seine wertvolle Unterstützung bei den Vorarbeiten. Besonders im historischen Teil konnte ich das in der Dissertation „Entwicklung der Zementforschung“ gesammelte Material verwerten.

Stuttgart, Chemisches Laboratorium
der K. Baugewerkschule, im Dezember 1905.

Dr Oskar Schmidt.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1—6
Die Konstitutionsfrage	1—4
Einteilung der hydraulischen Bindemittel	5—6
1. Kapitel. Historischer Überblick	7—30
Die Zementforschung bis zum Jahre 1885	7—22
Die Zementforschung von 1885 bis 1905	22—27
Tabellarische Übersicht	27—30
2. Kapitel. Kalk, Kieselsäure, Tonerde, Silikate u. Aluminate	31—70
Calciumoxyd und Calciumhydroxyd	32—36
Siliciumdioxyd und Kielsäuren	36—39
Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd	39
Calciumsilikate	39—59
Baryum- und Strontiumsilikate	59—62
Calciumaluminate	62—67
Untergeordnete Bestandteile des Portlandzements	67—70
3. Kapitel. Das Brennen und der Zementklinker	71—112
Das Brennen	71—76
Chemische Untersuchung des Klinkers	76—89
Mikroskopische Untersuchung des Klinkers	89—112
4. Kapitel. Lagerung, Abbinden, Erhärten des Zements	113—150
Lagerung	113—116
Der erhärtete Zement	116—125
Abbinden und Erhärten des Zements	125—147
Verhalten des erhärteten Zements gegen chemische Einflüsse	147—150
5. Kapitel. Portlandzement und Meerwasser	151—162
Einfluss des Meerwassers u. verschiedener Salzlösungen	151—158
Zusatz von Trass, Schlackenmehl etc. zum Zement	158—162

Digitized by Google

Abkürzungen.

Ann. chim. phys.	= Annales de chimie et de physique.
Ann. d. M.	= Annales des Mines.
B.	= Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bm.	= Baumaterialienkunde.
C. r.	= Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
Dingl. polyt. J.	= Dinglers polytechnisches Journal.
Gazz. chim. Ital.	= Gazzetta chimica Italiana.
J.	= Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie.
J. pr. Ch.	= Journal für praktische Chemie.
P.	= Protokoll der Generalversammlungen des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten.
T. Z.	= Tonindustrie-Zeitung.
Z. ang. Chem.	= Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. anorg. Chem.	= Zeitschrift für anorganische Chemie.

B. u. Sch.	= Der Portlandzement und seine Anwendungen im Bauwesen. Verfasst im Auftrage des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten von Professor F. W. Büsing † und Dr. C. Schumann. 3. Aufl. Berlin 1905.
Mortiers hydrauliques.	= Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques par M. H. Le Chatelier, ingénieur en chef des mines. Paris 1904.

Digitized by Google

Einleitung.

Fünfzig Jahre sind verstrichen, seit die erste Zementfabrik in Deutschland gegründet wurde. Seither hat sich diese Industrie in ungeahnter Weise entwickelt. Im Jahre 1890 waren etwa 19 000, im Jahre 1900 schon über 31 000 Arbeiter in deutschen Portlandzementfabriken beschäftigt[1]). Im Jahre 1890 wurden etwas über 9 Millionen Fässer, im Jahre 1900 22 Millionen Fässer zu 170 kg produziert[2]). Zu hoher Blüte hat sich die Zementfabrikation in England und Frankreich, seit dem letzten Jahrzehnt auch in den Vereinigten Staaten von Nordamerika[3]) aufgeschwungen.

Die theoretische Forschung auf diesem Gebiet kann nicht über gleich glänzende Erfolge berichten, ja auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob die Grundlagen der Fabrikation rein empirische wären. Dies gilt jedoch bei genauerer Betrachtung nur für die ersten Anfänge der Portlandzementfabrikation, wie sie in England schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts betrieben wurde. In Frankreich und namentlich in Deutschland machte sich von Anfang an

[1]) Die deutsche Portlandzement- und Betonindustrie auf der Düsseldorfer Ausstellung 1902. Herausgegeben vom Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten und dem Deutschen Betonverein.

[2]) In den letzten Jahren war infolge Überproduktion ein kleiner Rückgang zu verzeichnen.

[3]) Vgl. Bm. 1904 S. 303, The Engeneering Record 1904 No. 3. S. 84.

Digitized by Google

der Einfluss wissenschaftlicher Untersuchungen geltend. Dieselben wurden von dem im Jahre 1877 begründeten Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten in umfassender Weise gefördert. Alle wichtigen Fragen werden auf der alljährlich in Berlin stattfindenden Generalversammlung des Vereins eingehend erörtert und das Vereinslaboratorium liefert seit einigen Jahren experimentelle Beiträge von grosser Bedeutung.

Trotzdem geht die allgemein herrschende Ansicht dahin, dass die Chemie des Portlandzements noch völlig dunkel, und dass über die „Konstitution" des Klinkers[1]) und den Erhärtungsvorgang sehr wenig Sicheres bekannt sei. Als Grund für diese Anschauung wird gewöhnlich die Tatsache herangezogen, dass seit über 80 Jahren an dieser Frage gearbeitet wird mit dem Resultat, dass es ebensoviele Theorien gibt, als sich Forscher mit dem Gegenstand beschäftigt haben. Dieser geringe Erfolg dürfte weniger in der allgemeinen Vernachlässigung der anorganischen Chemie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts, als darin seine Ursache haben, dass dem Portlandzement mit rein chemischen Methoden überhaupt nicht beizukommen ist. Viele, besonders ältere Autoren lassen ausser Acht, dass gar kein homogenes System vorliegt und sprechen sogar von Zementmolekülen, wodurch diese Arbeiten bedeutend an Wert verlieren. Auch zeigt wohl kein Gebiet chemischer Forschung eine ähnliche Verwirrung der Literatur, indem oft wichtige Arbeiten in sehr wenig zugänglichen Zeitschriften niedergelegt werden[2]). Es ist deshalb als Regel zu betrachten, dass derjenige, welcher sich mit der

[1]) D. h. über die in demselben vorhandenen Verbindungen. Also nicht Konstitution im Sinn der organischen Chemie. „Konstitutionsformeln" für den Portlandzement, wie sie auch schon aufgestellt wurden, haben keinen Sinn, da derselbe ein heterogenes System darstellt.

[2]) Dazu kommt noch, wie Jordis und Kanter hervorheben, die grosse Ausdehnung, welche man dem Begriff Portlandzement gewöhnlich gibt. Man versteht darunter sowohl den Klinker, als das gemahlene Produkt vor und nach der Lagerung und den erhärteten Zement. Dies hat schon öfters zu Missverständnissen geführt.

Digitized by Google

Konstitution des Portlandzements beschäftigt, die Arbeiten seiner Vorgänger nicht, oder nur sehr unvollständig kennt. Längst widerlegte Irrtümer tauchen immer von neuem auf, wie an einigen Beispielen gezeigt werden wird.

Im Hinblick auf diese Verhältnisse ist es begreiflich, dass in den Kreisen der Techniker teilweise eine gewisse Resignation entstanden ist, dass man eine Erklärung der chemischen Vorgänge, welche beim Brennen und beim Erhärten des Zements stattfinden, nicht mehr erwartet und der „Konstitutionsfrage" überhaupt geringe Bedeutung beimisst.

Demgegenüber ist festzustellen, dass manche von den bisherigen Arbeiten, obgleich der theoretischen Konstitutionsfrage gewidmet, dennoch die Praxis der Fabrikation beeinflusst haben, indem z. B. für die Zusammensetzung der Rohmischung bestimmte Regeln aufgestellt wurden. Wenn nun auch durch weitere Forschungen auf diesem Gebiet das Fabrikationsverfahren vielleicht nicht mehr wesentlich beeinflusst wird, so werden neue Erkenntnisse sich dennoch als nützlich erweisen. Sie werden es ermöglichen, die Stellung des Portlandzements gegenüber den übrigen hydraulischen Bindemitteln genau festzulegen und abzugrenzen, sowie die chemischen Einflüsse, welchen der Zement vor und nach dem Erhärten unterworfen ist, zu erkennen und vorauszusehen. Eine Reihe wichtiger Fragen harrt noch der Lösung, wie z. B. die Änderung der Bindezeit beim Lagern, der Einfluss gewisser Zusätze, besonders von Schlackenmehl auf Eigenschaften und Zusammensetzung des Endprodukts, die chemische Einwirkung des Meerwassers auf den erhärteten Zement. Die endgültige Lösung dieser Fragen hat zur Voraussetzung, dass vorher über die Konstitution des Klinkers und des erhärteten Zements Klarheit herrscht. An Arbeiten hat es in den letzten Jahren nicht gefehlt. Hoffen wir, dass es gelingen möge, „die Unsicherheiten zu beseitigen, welche noch über eine Theorie bestehen, die beim gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht länger im Zweifel bleiben kann". Dieser letzte Satz

Digitized by Google

ist einer im Jahre 1823 erschienenen Abhandlung Vicats[1]) entnommen. —

Zweck vorliegender Arbeit ist, eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Chemie des Portlandzements zu geben. Eine einfache Nebeneinanderstellung wäre aber von geringem Wert; in zahlreichen Fällen sind Widersprüche aufzuklären, Fehler hervorzuheben. Dass mancher Punkt noch unaufgeklärt bleibt, versteht sich nach dem Gesagten von selbst. Aber bei einer Sichtung des vorliegenden Materials bleiben doch wichtige Ergebnisse als mehrfach bestätigt und hinlänglich feststehend zurück. Wenn wir jetzt schon eine Theorie des Portlandzements aufstellen wollen, die allgemeine Anerkennung finden soll, so dürfen wir nicht den bereits bestehenden eine neue hinzufügen, sondern wir müssen, von Einzelheiten absehend, aus den wichtigsten Arbeiten die übereinstimmenden Punkte zusammenfassen. Diese Theorie, welche aus den experimentellen und theoretischen Ergebnissen von Le Chatelier, Michaëlis, Törnebohm, Richardson, Richter und vielen anderen hervorgeht, ist die folgende:

Beim Brennen des Zements wird der Kalk vollständig gebunden. Der aktive Bestandteil des Portlandzements ist ein sehr basisches Silikat, welches beim Erhärten unter dem Einfluss des Wassers in ein wasserhaltiges, schwächerbasisches Silikat und in Calciumhydroxyd zerlegt wird.

Viele Forscher sind allerdings zu abweichenden Ergebnissen gekommen, so nehmen viele an, dass der Zementklinker freien Kalk in grösserer Menge enthält (z. B. Rivot, Fremy, Landrin, Fuchs, Pettenkofer, Feichtinger, Zulkowsky, Oddo, Jex, Wormser, Spanjer, Rohland, Hart, Löbell). Hier scheinen aber Fehler und Unsicherheiten in der Methode vorzuliegen, welche im einzelnen nachzuweisen versucht werden soll.

---

[1]) An. chim. phys. 1823 S. 69.

Digitized by Google

Der Portlandzement gehört zu den hydraulischen oder Wassermörteln, d. h. zu den Mörteln, welche sowohl unter Wasser, als auch an der Luft erhärten. Die hydraulischen Mörtel lassen sich in folgender Weise einteilen:

1. **Mörtel mit freiem Kalk.**
   a) Puzzolanzemente, gewonnen durch Mischen von staubfein zerkleinerten vulkanischen Tuffen, Puzzolanerde, Trass, Santorinerde, Hochofenschlacke, gebranntem Ton, Ziegelmehl mit Kalkhydrat. Die Verwendung dieser Mörtel kannten schon die Römer, bis Anfang des vorigen Jahrhunderts gab es keinen anderen Wassermörtel.
   b) Hydraulische Kalke werden aus mehr oder weniger tonarmen Kalkmergeln durch Brennen bis zur gänzlichen Austreibung der Kohlensäure gewonnen. Mit Wasser zeigen sie (im Gegensatz zu den tonreicheren Romanzementen) die Erscheinung des „Ablöschens", d. h. sie zerfallen zu Pulver und brauchen also nicht künstlich zerkleinert zu werden. Sie erhärten langsamer als die Zemente. Die Festigkeit ist geringer.
   c) Romanzement[1]) wird aus tonreichen Kalkmergeln durch Brennen unterhalb der Sinterungsgrenze und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit hergestellt. Der Romanzement bildet ein hell- bis dunkelbraunes, staubiges Pulver, das Kohlensäure und Feuchtigkeit begierig aufnimmt und sich deshalb nicht lange an der Luft halten kann. Er ist leichter als der Portlandzement.
2. **Mörtel ohne freien Kalk.**
   d) Portlandzement ist ein hydrauliches Bindemittel von nicht unter 3 spezifischem Gewicht

[1]) In Frankreich als „ciment à prise rapide" bezeichnet, was häufig ungenauerweise mit „Schnellbinder" übersetzt wird. Dies erweckt dann den Anschein, als ob es sich um schnellbindenden Portlandzement handeln würde.

Digitized by Google

bezogen auf den geglühten Zustand und mit nicht weniger als 1,7 Gewichtsteilen Kalk auf einen Gewichtsteil $SiO_2 + Al_2O_3 + F_2O_3$, hervorgegangen aus einer innigen Mischung der Rohstoffe durch Brennen bis mindestens zur Sinterung und darauf folgende Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit[1]). Der Portlandzement bildet ein schuppig-kristallinisches Pulver von mehr oder weniger dunkelgrauer Farbe mit einem Stich ins Grüne.

Das spezifische Gewicht des Portlandzements liegt nach Büsing und Schumann[2]) zwischen 3,13 und 3,25 für frisch gebrannten Zement, gelagerter Zement hat oft unter 3,1. Das spezifische Gewicht schwach gebrannter (Roman-)Zemente ist niederer, so dass hier ein wichtiges Unterscheidungsmerkmal vorliegt. F. Meyer-Malstatt[3]) warnt übrigens davor, bei Vergleichung von Portlandzementen unter sich hohes spezifisches Gewicht als Merkmal für gute Qualität anzusehen, da nach seinen Versuchen beim Brennen zwischen Segerkegel 8 und 12 ein Maximum des spezifischen Gewichts erreicht wird und zwar noch ehe ein volumbeständiger Zement gebildet ist. Wird also nur bis zum Maximum des spezifischen Gewichts gebrannt, so entsteht ein „Treiber".

---

[1]) Diese Definition wurde 1904 auf der Generalversammlung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten festgesetzt. Der Begriff „Portlandzement" war früher weniger scharf abgegrenzt, was für die Beurteilung der älteren Arbeiten in Betracht kommt. Manche von den damals als Portlandzement bezeichneten Produkten würden jetzt nicht mehr unter diesen Begriff fallen.

[2]) S. 17.

[3]) P. 1905.

Digitized by Google

1. Kapitel.

Historischer Überblick.

Im folgenden soll ein Überblick über die Arbeiten gegeben werden, welche sich mit der Chemie des Portlandzements beschäftigen, unter Weglassung derjenigen, welche nur vom technischen Standpunkt aus von Interesse sind. Da die älteren Arbeiten gewöhnlich in erster Linie die hydraulischen Kalke, Romanzemente oder Puzzolane zum Gegenstand haben, so müssen diese hier auch gestreift werden [1]).

Die Römer benützten als Wassermörtel vulkanische Tuffe mit Fettkalk gemischt, die Puzzolane aus der Gegend von Puteoli bei Neapel, auch die Trasse der Eifel für Wasserbauten am Rheinufer.

Ein Fortschritt in der Kenntnis der hydraulischen Bindemittel wurde erst im Jahre 1756 gemacht, wo der Engländer Smeaton [2]) zeigte, dass diejenigen Kalksteine, welche mit Säuren behandelt einen Rückstand von Ton hinterlassen, beim Brennen Wassermörtel geben. Damit war die Grundlage geschaffen für die Fabrikation der hydraulischen Kalke und der

[1]) Ausführliche geschichtliche Daten hierüber finden sich in dem klassischen Werk von Dr. W. Michaëlis: „Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portlandzement in chemisch-technischer Beziehung". Leipzig 1869.

[2]) Narrative of the building of the Eddystone Lighthouse 1791 Buch 4. Kap. 3.

Digitized by Google

Zemente. Leider fand diese Entdeckung zunächst wenig Beachtung. Smeaton war zwar ein berühmter Ingenieur, genoss aber als Chemiker keinen Ruf. Erst ungefähr 80 Jahre später, nachdem inzwischen Vicats Forschungen veröffentlicht waren, griff Pasley (s. u.) bei seinen Versuchen zur Zementbereitung auf Smeatons Arbeiten zurück.

Etwas später stellte der Schwede Bergmann[1]) eine neue Theorie auf, wodurch Smeatons Untersuchungen vollends in Vergessenheit gerieten. Da er in einem hydraulischen Kalk einige Prozente Manganoxyd gefunden hatte, so glaubte er, dadurch seien die hydraulischen Eigenschaften bedingt und dieser Anschauung des berühmten Gelehrten wagte lange Zeit niemand zu widersprechen.

1785 wurden zwar von Guyton de Morveau[2]) eine grosse Zahl von hydraulischen Kalken analysiert, wobei sich nur ein einziger als manganhaltig erwies, trotzdem wagte er es erst, eine von Bergmann abweichende Ansicht zu äussern, als seine Resultate 1796 durch Saussure[3]) bestätigt wurden. Dieser untersuchte die hydraulischen Kalke der Schweiz, findet kein Mangan und äussert deshalb schüchtern, es könne wohl in manchen Fällen Ersatz des Mangans durch Ton stattfinden.

Einen wesentlichen Fortschritt brachten die Arbeiten von Collet-Descotils[4]) 1813, welcher die hydraulischen Kalke vor und nach dem Brennen untersuchte. Er findet, dass die Kieselsäure vor dem Brennen in Säuren unlöslich, nachher löslich ist und schliesst daraus, dass beim Brennen ein Silikat entsteht, welchem er die hydraulischen Eigenschaften zuschreibt.

Kurze Zeit darauf im Jahre 1818 veröffentlichte Vicat[5])

---

[1]) Opuscula chimica et physica 2. S. 229.

[2]) Annales de chimie Bd. 31 S. 246. Académie de Dijon 1785.

[3]) Voyage dans les Alpes 3. Bd. S. 192.

[4]) An. d. M. Bd. 34 (1813) S. 308.

[5]) Recherches expérimentales sur les mortiers. Paris 1818. An. chim. phys. Bd. 15 (1820) S. 365. Résumé des connaissances actuelles etc. 1828.

Digitized by Google

seine umfassenden Forschungen. Er zeigte an der Hand zahlreicher Analysen, 183 Kalksorten wurden untersucht, dass alle hydraulischen Kalke aus tonigem Kalkstein erbrannt sind und dass sämtliche Kalksteine, die eine genügende Menge Ton enthalten, sich auch zur Fabrikation hydraulischer Kalke eignen. Aus künstlichen Mischungen von Kalk und Ton stellte er Wassermörtel her und beseitigte dadurch endgültig die Theorie von Bergmann, welche über ein halbes Jahrhundert geherrscht hatte. Vicat erkannte aber auch schon, dass von den Bestandteilen des Tons die Kieselsäure bei der Erhärtung die wichtigste Rolle spielt.

Das technische Verfahren der Zementfabrikation ist aber nicht in Frankreich, sondern in England zuerst ausgearbeitet worden. Schon 1796 stellte James Parker Romanzement her, indem er tonhaltigen Kalkstein so stark brannte, dass er nicht mehr mit Wasser gelöscht werden konnte, wie die gewöhnlichen hydraulischen Kalke, sondern erst gemahlen werden musste. Ungefähr um dieselbe Zeit, wo Vicat seine Arbeiten veröffentlichte, wurde in England eine ganze Anzahl von Patenten erteilt, welche sämtlich die Darstellung von Zement durch Brennen eines Gemenges von Kalk und Ton zum Gegenstand haben, so 1818 an Moriz St. Ledger in Camberwell, 1821 an Henry Chambers, 1824 an Joseph Aspdin. Es erscheint nicht unwahrscheinlich, dass diese Patentnehmer zum Teil durch Vicat beeinflusst waren.

Das Patent von Joseph Aspdin aus Leeds verdient besonderes Interesse, denn hier begegnen wir zum erstenmal der Bezeichnung Portlandzement. Aspdin wird deshalb gewöhnlich als Erfinder des Portlandzements genannt. Den Namen Portlandzement wählte Aspdin, weil er der (übrigens nicht zutreffenden) Ansicht war, sein erhärteter Zement sei dem in England geschätzten „Portlandstein“ (oolithischer Kalkstein von der Insel Portland) an Farbe und Haltbarkeit ähnlich. Das Patent vom Oktober 1824 lautet in deutscher Übersetzung:

Digitized by Google

„Verbesserung in der Kunststeinfabrikation."

„Meine Methode zur Fabrikation von Zement oder Kunststein, von Verputz an Gebäuden, an Wasserwerken, Zisternen oder zu ähnlichen Zwecken (ich nenne dieses Produkt Portlandzement), ist folgende: Ich nehme ein bestimmtes Quantum von Kalkstein, wie er gewöhnlich zum Bau und zur Ausbesserung von Landstrassen gebraucht wird, nachdem er in einen Schlamm oder in ein Pulver verwandelt ist. Kann ich eine genügende Menge von diesem nicht erhalten, so verschaffe ich mir den Kalkstein selbst. Ich kalziniere den Schlamm, das Pulver oder den Kalkstein. Dann nehme ich eine bestimmte Menge tonhaltiger Erde oder Ton und vermische diese mit Wasser zu einem fast unfühlbaren Brei entweder durch Hand- (!) oder Maschinenbetrieb. Ich erhitze diese Mischung auf einer Darre entweder durch Sonnenwärme oder durch Feuergase oder Dampf, die ich in Gängen oder Röhren unter oder nahe an die Darre leite, bis zur völligen Austreibung des Wassers. Dann breche ich die Mischung in geeignete Klumpen und brenne sie in einem, dem Kalkofen ähnlichen Ofen, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist. Die auf diese Weise gebrannte Mischung muss durch Mahlen, Walzen oder Stossen in feines Pulver verwandelt werden und ist dann ein Zement, der sich zur Herstellung von Mörtel oder künstlichen Steinen eignet. Dieses Pulver muss man mit so viel Wasser mischen, dass es die Konsistenz von Mörtel erhält; es kann dann zu den erwähnten Zwecken benutzt werden."

Aus dem Wortlaut der Patentschrift scheint hervorzugehen, dass das Brennen bei verhältnismässig niederer Temperatur vorgenommen wurde, so dass wir es eigentlich nach unserer heutigen Bezeichnungsweise mit einem Romanzement zu tun hätten. Neuere Untersuchungen von Michaëlis [1]) u. a.

[1]) T. Z. 1905 S. 369.

Digitized by Google

haben jedoch gezeigt, dass Aspdin doch bis zur Sinterung brannte. Seine Erfindung verdankte er nur dem Zufall.

Über das Mischungsverhältnis von Kalk und Ton finden wir keinerlei Angaben. Wir dürfen aber wohl annehmen, dass Aspdin dies absichtlich aus der Patentschrift weggelassen hat, wie er überhaupt sein Verfahren streng geheim hielt. Dasselbe soll von Aspdins Vater schon 1813 benützt worden sein.

Kurze Zeit später hat General Pasley ein ähnliches Verfahren der Zementfabrikation, angeblich von Aspdin unabhängig und nur auf Grund von Smeatons Arbeiten, gefunden. Es ist aber ziemlich ausgeschlossen, dass Pasley Portlandzement in Händen hatte, denn nach seinen eigenen Angaben verwendete er nur den Schwachbrand. Alle gesinterten Stücke werden sorgfältig ausgelesen und weggeworfen. Erst 1845 wurde das Fehlerhafte dieses Verfahrens und die Überlegenheit der gesinterten Klinker von Johnson erkannt, der auch das geeignete Mischungsverhältnis von Ton und Kalk ermittelte.

Die Herstellung von Portlandzement blieb lange Zeit ein wohlgewahrtes Fabrikgeheimnis. 1847 gab es erst drei grössere Zementfabriken in England. Das erste Buch über Portlandzement, von einem Deutschen namens Becker[1]) geschrieben, erschien 1853 in Berlin. 1855 begründete Dr. Bleibtreu die erste deutsche Portlandzementfabrik in Stettin. Trotz mehrjährigen Aufenthalts in England hatte er sich dort nicht mehr als den Wortlaut des Aspdinschen Patents verschaffen können[2]). Die technischen Methoden mussten von neuem erfunden werden.

Während in England die Portlandzementfabrikation nach empirischen Regeln mit gutem Erfolg betrieben wurde, lieferten Deutschland und Frankreich theoretische Arbeiten über hydraulische Kalke und Zemente.

---

[1]) Erfahrungen über den Portlandzement. Berlin 1853.

[2]) Vgl. Goslich. Geschichte der Stettiner Portlandzementfabrik 1855 bis 1905, Stettin 1905. Michaëlis (T. Z. 1905 S. 369) gibt dagegen an, Bleibtreu habe sich seine Kenntnisse als Arbeiter in einem englischen Zementwerk erworben.

Digitized by Google

Berthier[1]) kam im allgemeinen zu denselben Resultaten wie Vicat und fügte dazu noch eigene synthetische Versuche, welche aber nicht einwandfrei sind. Durch Erhitzen von Kreide mit kolloidaler Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen suchte er Calciumsilikate darzustellen, wobei ihm wahrscheinlich die erforderlichen hohen Temperaturen nicht zu Gebot standen. Den übrig gebliebenen freien Kalk glaubte er dann mit Wasser entfernen zu können, es war ihm demnach nicht bekannt, dass die Calciumsilikate durch Wasser zersetzt werden. Je nach der Dauer des Auswaschens musste also die Analyse des Rückstands verschiedene Resultate ergeben. Auf diese Weise fand er einen Rückstand, dem er nach der Analyse die Formel $CaO . SiO_3$ (d. h. $2\,CaO . 3\,SiO_2$)[2]) gibt. Diesen betrachtet er als das in den hydraulischen Kalken und Zementen wirksame Silikat. Diesem Teil der Berthierschen Arbeit kann natürlich von unserem heutigen Standpunkt aus kein Wert beigemessen werden.

Wichtig ist dagegen die Feststellung, dass Kalk und Tonerde eine Verbindung geben, welche durch Wasser vollständig zersetzt wird.

1856 veröffentlichten Rivot und Chatoney[3]) eine sehr umfangreiche Arbeit, wobei zu den Versuchen englischer Portlandzement benützt wurde. Da jedoch die Versuchsmethoden mit Fehlern behaftet sind, so haben diese äusserst mühevollen Untersuchungen für uns kaum noch Interesse. Wie Berthier aus seinen Silikaten, so glaubte Rivot aus den Zementen das freie Calciumoxyd mit Wasser herausziehen zu können. Der Rückstand wurde analysiert und führte zur Aufstellung der Formeln $3\,CaO . SiO_3$ (d. h. $2\,CaO . SiO_2$) und $3\,CaO . Al_2O_3$. Dies sind nun die im Zement wirksamen Verbindungen. Das Erhärten erfolgt wie beim Gips durch deren

[1]) An. chim. phys. Bd. 22. 2. Ser. (1823) S. 62.

[2]) Wir bedienen uns der alten binären Formeln, welche den Vorzug grösserer Übersichtlichkeit haben.

[3]) An. d. M. Bd. 9. 5. Ser. (1856) S. 505.

Digitized by Google

einfache Hydratation, wobei das Silikat 2 $CaO . SiO_2$ drei Moleküle Kristallwasser aufnimmt. Bei schnell bindenden Zementen sollen sechs Moleküle aufgenommen werden. Der Wert der Analysenresultate wird schon dadurch stark beeinträchtigt, dass Mörtel zur Untersuchung kommen, die mit Sandzusatz bereitet sind. Dieser Sand dürfte aber doch wohl Kalk in wechselnder Menge enthalten haben. Insbesondere die aus Analysen der erhärteten Mörtel nach Trennung vom Füllmaterial und Abschätzung etwaiger Fehlerquellen hergeleiteten Resultate sind von sehr zweifelhaftem Wert. Über die Berechtigung der Methode, den freien Kalk durch Ausziehen mit Wasser zu bestimmen, kommen Rivot selbst Zweifel. Er gibt zu, dass das in grossem Überschuss zugefügte Wasser auch „einen kleinen Teil" desjenigen Kalks mitfortnimmt, der an Kieselsäure und Tonerde gebunden ist.

Fremy[1]) versucht ohne Erfolg die Darstellung eines Calciumsilikats mit hydraulischen Eigenschaften, dagegen gelingt es ihm, ein hydraulisches Aluminat darzustellen. Er weist deshalb der Tonerde die Hauptrolle bei der Erhärtung zu. Seine Theorie ist folgende: Das Abbinden ist auf zwei verschiedene chemische Reaktionen zurückzuführen: 1. Auf die Hydratation der Calciumaluminate, 2. auf einen puzzolanartigen Vorgang, nach welchem das Calciumhydroxyd sich mit den Silikaten verbindet.

Der erste Punkt der Fremyschen Theorie stiess auf lebhaften Widerspruch. Der Hydratisierung von Aluminaten konnte keine wesentliche Bedeutung zugemessen werden, da die besten hydraulischen Kalke Frankreichs nur sehr wenig (höchstens 2 %) Tonerde enthalten. Er beschränkt sich deshalb in einer zweiten Arbeit[2]) auf den Punkt zwei, nachdem es ihm gelungen war, Calciumsilikate herzustellen, welche zwar mit Wasser allein nicht erhärten, wohl aber nach Zusatz von

---

[1]) C. r. 60 (1865) S. 993.
[2]) C. r. 67 (1868) S. 1205.

Digitized by Google

Kalkhydrat. Nach dieser Theorie wäre also zwischen Portlandzementen und Puzzolanmörteln im chemischen Verhalten kaum ein Unterschied anzunehmen.

Landrin[1]) bereicherte die Zementliteratur im Laufe eines Jahres um drei Theorien. Mit der ersten schliesst er sich ziemlich eng an Fremy an (schon Saussure hatte eine ähnliche Ansicht geäussert): im Portlandzement spielt der Ton dieselbe Rolle wie die Puzzolane in den Puzzolanmörteln. Die zweite geht dahin, dass die Erhärtung auf der Hydratisierung eines Calciumsilikats von der Formel $4\,CaO\,.\,3\,SiO_2$ beruht und die dritte Theorie schreibt die Erhärtung der Einwirkung von Kohlensäure auf Mono- und Dicalciumsilikat zu. Um die Arbeitsmethode Landrins zu charakterisieren, sei erwähnt, dass er wie Berthier und Rivot den „freien" Kalk mit Wasser auszieht.

Weiter hat Merceron[2]) 1885 eine Theorie aufgestellt, welche mehr Originalität als Wahrscheinlichkeit für sich hat. Er erklärt die Erhärtung des Zements durch das Austrocknen des Tons unter dem Einfluss der bei der Hydratisierung des Kalks sich entwickelnden Wärme.

Es ist nicht anzunehmen, dass die Hypothesen von Landrin oder von Merceron in Frankreich Schule gemacht haben, im allgemeinen herrschte die Theorie Rivots, bis im Jahre 1887 durch die Veröffentlichung der Arbeiten Le Chateliers die ganze Frage in ein neues Licht gerückt wurde.

Inzwischen hatte sich auch in Deutschland eine umfangreiche Literatur über Zemente und hydraulische Kalke entwickelt, welche von der französischen nicht beeinflusst war, wie auch die französischen Forscher im allgemeinen[3]) die in Deutschland erschienenen Arbeiten nicht kannten.

Ungefähr gleichzeitig mit Vicats erster Veröffentlichung

---

[1]) C. r. 96. S. 156; 96 S. 1229; 98 S. 1053.

[2]) Association française. Grenoble 1885.

[3]) D. h. mit Ausnahme von Vicat und Berthier, welche sich wiederholt mit den Arbeiten Johns beschäftigten.

Digitized by Google

erschien eine umfangreiche Arbeit von John[1]). Eine Reihe von Analysen, ausgeführt an Mörteln, die ein Alter von 100 bis 600 Jahren hatten, sowie an einem altrömischen Mörtel ergab, dass die Kohlensäure nie genügt, um allen Kalk zu neutralisieren, „dass aber dagegen ein Teil des Kalks mit einem Teil Kieselerde oder mit Tonerde und etwas Eisenoxyd, oder mit allen dreien Substanzen zugleich wirklich chemisch, nach Art natürlicher Erdkörper verbunden sei". Damit war die herrschende Theorie widerlegt, welche eine relativ rasch verlaufende vollständige „Regenerierung des Kalksteins" durch die Kohlensäure der Luft voraussetzte.

Ein Versuch, welchen John später ausführte, veranlasste ihn jedoch, seine Theorie wieder zu verwerfen. Er liess nämlich Bergkristalle, Saphire und Granaten ein halbes Jahr lang in Kalkbrei liegen oder kochte dieselben drei Stunden lang mit Kalkbrei, in beiden Fällen war nicht der geringste Gewichtsverlust zu konstatieren. Deshalb leugnet er überhaupt die chemische Wirkung der Zuschläge auf den Kalk, was ja wohl für den Quarzsand, nicht aber für die Puzzolane[2]) zutrifft. Erst zehn Jahre später zeigte Fuchs, dass „die Fähigkeit der Kieselsäure, sich mit Kalk und Wasser zu einem erhärtenden Produkt zu verbinden, von dem Zustand derselben abhängig ist", er fand nämlich, dass fein gepulverter Quarz mit Kalkhydrat unter Wasser nicht erhärtet; ebenso behandelter Opal dagegen erhärtet langsam aber gut.

Auch die hydraulischen Kalke zog John in den Kreis seiner Untersuchungen. Er untersuchte dieselben sowohl vor, als nach dem Brennen und kam so zur Überzeugung, dass den Verbindungen zwischen Kalk und Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd etc., welche beim Brennen entstehen, eine wesent-

[1]) J. F. John. Über Kalk und Mörtel 1819.

[2]) John stellte sich damit in Gegensatz zu Vicat, welcher schon die Ansicht vertreten hatte, dass beim Erhärten der Puzzolanmörtel zwischen dem Kalk und den Puzzolanen eine chemische Einwirkung stattfindet. Berthier nahm für John gegen Vicat Partei.

Digitized by Google

liche Rolle bei der Erhärtung zuzuschreiben sei. Durch Brennen künstlicher Mischungen von Kalk und Ton stellte er unabhängig von Vicat hydraulische Mörtel her.

Trotz der grossen Bedeutung, welche der Arbeit Johns unzweifelhaft zukommt, ist dieselbe bald in Vergessenheit geraten, wir finden sie bei späteren Forschern nur noch sehr selten erwähnt.

Fuchs[1]) veröffentlichte in den Jahren 1829 und 1830 zwei Arbeiten, in denen er für folgende Theorie eintritt: Beim Brennen wird die Kieselsäure in den löslichen Zustand übergeführt, erst beim Erhärten des Mörtels verbindet sie sich mit dem bis dahin freien Kalk. Er setzt sich also damit in Gegensatz sowohl zu John, als zu Vicat, welche beide annehmen, dass beim Brennen Silikate entstehen. Er glaubt, dass die obere Grenze der Kalkaufnahme für die Kieselsäure durch den Wollastonit $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$ ($CaO\,.\,SiO_2$) gegeben sei. Diese Verbindung soll beim Erhärten entstehen. Übrigens machte Fuchs seine Studien an Romanzementen, worauf 1856 von Winkler hingewiesen worden ist.

Ungefähr gleichzeitig mit Fuchs' Arbeiten wurden von Sefström[2]) eine Reihe von Silikaten und Aluminaten durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in einem Gebläseofen bei ca. 1770° (Schmelzpunkt des Platins) synthetisch dargestellt. Die Ergebnisse von Sefström hätten wohl zur Widerlegung der Fuchsschen Theorie herangezogen werden können, man war jedoch damals allgemein der Ansicht, dass bei so hoher Temperatur alle hydraulischen Eigenschaften verloren gehen müssten, dass diese Arbeit also für die Theorie der Mörtel nicht in Betracht komme und leider wurden die erhaltenen Produkte gar nicht auf ihr Verhalten gegen Wasser

[1]) „Über Kalk und Mörtel" und „Über die Eigenschaften, Bestandteile und chemischen Verbindungen der hydraulischen Mörtel". Gesammelte Werke S. 97 und 132.

[2]) Journal für technische und ökonomische Chemie 10 (1831) S. 145, zuerst veröffentlicht im Jahre 1827.

Digitized by Google

untersucht. Sefström wählte für seine Schmelzversuche folgende Mischungsverhältnisse: $2\,CaO\,.\,3\,SiO_2$, $CaO\,.\,SiO_2$ und $2\,CaO\,.\,SiO_2$; ferner $CaO\,.\,Al_2O_3$, $3\,CaO\,.\,2\,Al_2O_3$ und $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$. Ob er dabei stets wohldefinierte Verbindungen erhalten hat, lässt sich im einzelnen nicht mehr feststellen und erscheint nach den Ergebnissen späterer Forscher unwahrscheinlich.

Interessant ist die Beobachtung Sefströms, dass das Produkt, welches beim Zusammenschmelzen einer Mischung im Verhältnis $2\,CaO\,.\,SiO_2$ entsteht und welches er als den Silicias calcicus bezeichnet, beim Erkalten zu Pulver zerfällt. Dieses „Zerrieseln" wird auch an Zementklinkern wahrgenommen und rief eine ganze Literatur hervor.

Pettenkofer[1]) hat im Jahre 1849 die Theorie von Fuchs noch weiter ausgebaut. Diese Arbeit wurde in der Folge vielfach überschätzt[2]), woran wohl der berühmte Name des Verfassers die Schuld trägt. Ausgehend von Fuchs' Ansicht, dass das Monocalciumsilikat keinen Kalk mehr aufnehmen und deshalb auch nicht mehr abbinden könne, nimmt Pettenkofer an, dass der Kalk sich beim Brennen gar nicht oder nur in sehr geringem Masse mit der Kieselsäure verbinden dürfe[3]). Um dies zu verhindern, muss man nach Pettenkofer „die Kieselsäure hinlänglich mit solchen basischen Körpern verbinden, zu welchen sie in hohen Temperaturen eine grössere Affinität als zum Kalk besitzt". Als solche bezeichnet er Alkalien, Tonerde und Eisenoxyd. Beim Erhärten entsteht dann Monocalciumsilikat. Es bleibt noch die Schwierigkeit, zu erklären, warum der im Klinker als frei vorausgesetzte Kalk so wenig reaktionsfähig ist. Pettenkofer hilft sich darüber hinweg durch die Annahme, derselbe sei von gesintertem Ton umhüllt. Winkler widerlegte später diese Hypothese

[1]) Dingl. polyt. J. 152. (1849).

[2]) Vergl. Gruber B. 1904. H. 18.

[3]) Nur beim „totgebrannten" Zement soll sich abnormer Weise Calciumsilikat gebildet haben.

Digitized by Google

unter Hinweis darauf, dass sich ja dann Calciumsilikat und -aluminat bilden müsste.

Die im Jahre 1856 erschienene Arbeit von Aug. Winkler[1]) dürfte seit Vicat auf diesem Gebiet die bedeutendste sein und seine Theorie gilt im wesentlichen noch heute. Dieselbe geht dahin, dass beim Brennen Silikate entstehen, wobei sämtlicher Kalk gebunden wird. Beim Behandeln mit Wasser zerfallen diese Silikate in einfachere Silikate, welche Wasser aufnehmen und in Kalkhydrat. Letzteres verwandelt sich später in Karbonat.

Winkler betont, dass der Erhärtungsvorgang beim Portlandzement anders verläuft, als beim Romanzement, wenn auch schliesslich in beiden Fällen dasselbe Produkt entsteht. Ein Zement, der sich mit Wasser nicht erhitzt, enthält allen Kalk gebunden.

Nicht ganz einwandfrei sind die Versuche Winklers, welche die Zersetzung des Zements durch Wasser zum Gegenstand haben. Er fand zwar, dass man mit Wasser fortwährend Kalk aus dem Zement auswaschen kann, glaubte jedoch, dass ein Stillstand in der Zersetzung eintreten würde, wenn die Verbindungen $CaO . SiO_2$ und $CaO . Al_2O_3$ erreicht wären. Er nimmt an, dass diese Verbindungen neben Kalkhydrat im erhärteten Zement vorhanden seien. Die quantitative Bestimmung des Kalkhydrats versucht Winkler durch Ausziehen mit einer Lösung von Ammonnitrat in absolutem Alkohol. Auch verwendete er schon Zuckerlösung. Letzteres Reagens wurde vor kurzem von Rebuffat von neuem empfohlen (s. S. 24).

Feichtinger[2]) steht 1859 ungefähr auf dem von Fuchs und Pettenkofer vertretenen Standpunkt, er nimmt an, dass der grösste Teil des Kalks im Zement frei ist, wenn er auch das Verhandensein geringer Mengen von Silikaten zugibt. Im erhärteten Zement versucht er das an den Kalk und das an

---

[1]) J. pr. Ch. 67. (1856) S. 444. Dingl. polyt. J. 175.

[2]) Dingl. polyt. J. 152, 174, 176.

Digitized by Google

die Silikate gebundene Wasser gesondert zu bestimmen. Das vollständige Erhärten kommt durch drei aufeinanderfolgende Reaktionen zustande: 1. Aufnahme des Wassers. 2. Die „eigentliche Erhärtung", wobei sich der Kalk mit der Kieselsäure und mit den vorhandenen Silikaten verbindet. 3. Überführung des bei der Erhärtung nicht gebundenen Kalks in Karbonat. Zwischen Feichtinger und Winkler entspann sich in den folgenden Jahren ein langer und ziemlich unfruchtbarer Streit über die Frage, ob im Zement die grösste Menge des Kalks in freiem Zustand vorhanden ist, oder nicht. Feichtinger beantwortet diese Frage natürlich in bejahendem Sinn. Ein Zement, welchem er durch Ammonkarbonat Calciumoxyd entzogen hatte, erlangte durch nachträglichen Zusatz von gebranntem Kalk wieder die Fähigkeit zu erhärten, was er mit der Winklerschen Theorie für unvereinbar hält. (Dieses Resultat war aber doch mit Winklers Annahme ebensowenig in Widerspruch, wie die Tatsache der Erhärtung eines Puzzolankalkmörtels.)

Zulkowsky[1]) veröffentlichte 1863 seine erste Arbeit. Weitere ausführliche Mitteilungen über seine Versuche und die daraus gezogenen Folgerungen machte er 1889[2]) und 1901[3]). Auch dieser Forscher nimmt an, dass der Zement freien Kalk in grösserer Menge enthält, ausserdem ein basisches Calciummetasilikat $O=Si<^{O\,Ca}_{O\,Ca}>O$, das durch Wasser unter Bildung von Monocalciumsilikat und Kalkhydrat zerlegt wird. Zulkowsky bezeichnet alle Bindemittel mit hydraulischen Eigenschaften als Hydraulite. Seine Theorie gründet sich hauptsächlich auf die Bestimmung der Wassermengen, welche von bestimmten Hydrauliten aufgenommen werden, wenn er dieselben in fein gepulvertem Zustand mit überschüssigem

---

[1]) Zeitschr. d. niederösterreichischen Ingenieurvereins 1863.

[2]) Zeitschr. d. österreichischen chem. Gesellschaft 1889. S. 57.

[3]) „Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel" Berlin 1901.

Digitized by Google

Wasser anrührt und dann über Schwefelsäure trocknet. Kanter[1]) hat 1902 hervorgehoben, dass Zulkowsky die hierbei stets erfolgende und von der Menge des angewendeten Wassers abhängige Zersetzung der Erdalkalisilikate ausser acht lässt, und dass er das gefundene Wasser ausschliesslich als in Form von Hydroxylgruppen vorhanden annimmt, ohne an die Existenz von Kristallwasser zu denken.

Heldt[2]) stellte 1865 auf Grund synthetischer Versuche folgende Theorie auf: Beim Brennen entsteht Calciumaluminat, -ferrit und -silikat. Mit Wasser zerfällt das Aluminat und Ferrit unter Bildung der betreffenden Hydroxyde, das Calciumhydroxyd verwandelt sich teils in Karbonat, teils verbindet es sich mit dem schon vorhandenen Silikat zu einem basischen Silikat, wodurch hauptsächlich die Erhärtung zustande kommt. Bei fortdauernder Einwirkung von Kohlensäure soll dann schliesslich Calciumkarbonat, freie Kieselsäure (welche die Karbonatteilchen verkittet) und ein neutrales Silikat entstehen. Bei seinen Versuchen erhitzte Heldt Kalk mit Kieselsäure wahrscheinlich bei ziemlich niedriger Temperatur, denn geschmolzene Produkte vermeidet er ängstlich, ohne dafür einen triftigen Grund anzugeben. Nachdem es ihm auf diese Weise nicht gelang, mit Wasser erhärtende Körper darzustellen, glaubt er, durch Behandeln von Kalkhydrat mit konzentrierter Wasserglaslösung eine Verbindung von der Zusammensetzung $5\,CaO\,.\,3\,SiO_2$ erhalten zu haben, welche er als die „in allen Wassermörteln wirksame“ anspricht. Dass es Heldt in der Tat mit einer chemischen Verbindung zu tun hatte, erscheint sehr fraglich.

Von weit grösserer Bedeutung, als die vorhergehenden, sind die von 1867 an erschienenen umfassenden Arbeiten von Michaëlis[3]), dessen Theorie sich im wesentlichen an die-

[1]) „Über Erdalkalisilikate, Kieselsäure und Alkalisilikate“, Erlangen 1902.

[2]) J. pr. Ch. 94 (1865) S. 129 und 202.

[3]) J. pr. Ch. 100 (1867) S. 257. „Die hydraulischen Mörtel, insbe-

Digitized by Google

jenige Winklers anschliesst: Beim Brennen des Portlandzements (im Gegensatz zu den hydraulischen Kalken) wird der Kalk vollkommen gebunden, es entsteht Calciumsilikat und -aluminat. Die Erhärtung besteht nach Michaëlis' ursprünglicher Annahme im wesentlichen einfach in einer Hydratisierung der beim Brennen entstandenen Verbindungen, während er anderen Reaktionen, insbesondere der Zersetzung basischer Aluminate geringere Bedeutung zumisst. Später beobachtete er jedoch — wahrscheinlich als erster — dass beim Abbinden sich Kalkhydrat kristallinisch abscheidet[1]), dass also unter dem Einfluss des Wassers eine Zersetzung der beim Brennen entstandenen Silikate stattfinden muss. Michaëlis beschäftigt sich auch eingehend mit der Erscheinung des „Treibens" und weist für dasselbe hauptsächlich zwei Ursachen nach: Die Gegenwart von freiem Calciumoxyd und von Calciumsulfat.

Auf Grund einer grossen Zahl von Analysen berechnet Michaëlis Grenzwerte für die Zusammensetzung, welche der Zement haben soll unter Berücksichtigung der wesentlichen Bestandteile des Klinkers und zeigt, dass bei zu hohem Kalkgehalt Treiben, bei zu niederem Zerrieseln eintritt.

Mit Heldt nahm Michaëlis an, dass beim Erhärten ein Silikat von der Zusammensetzung $5\,CaO\,.\,3\,SiO_2 + 5\,H_2O$ entstehe, den Beweis dafür erbringt er ebensowenig, wie jener.

Erdmenger[2]) betrachtet den Portlandzement nicht als eine bestimmte Verbindung, sondern als ein „Kalkwasserglas", das durch Wasser zerlegt wird. „Die ausscheidenden Substanzen sind zum grossen Teil gelatinöser Natur, welche durch die hohe Dichte des ursprünglich unzerlegten Pulvers von vornherein auf eine ausserordentlich geringe Raumeinnahme

---

sondere der Portlandzement in chemisch-technischer Beziehung von Dr. W. Michaëlis. Leipzig 1869. T. Z. 1892 S. 105 und 403; 1893 S. 124; 1899 S. 785 und 853.

[1]) J. 1878; Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1882 Nr. 33.

[2]) Dingl. polyt. J. 209 S. 286. J. 1875. T. Z. 1878 S. 232, 1879 S. 5, 171, 179, 454, 1880 Nr. 1—42, 1881 S. 96, 228, 333, 340.

Digitized by Google

fixiert werden und dadurch auf eine intensive und gegen Stoffentführung durch Wasser möglichst widerstandsfähige Verkittung hinwirken." Er stellt also bei der Erhärtung physikalische Erscheinungen in den Vordergrund.

Eine wesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse über den Portlandzement und die hydraulischen Bindemittel überhaupt brachte das Jahr 1885 durch das Erscheinen der ersten und wichtigsten Arbeit Le Chateliers[1]).

Wir haben die Entwicklung der Zementforschung in Deutschland und Frankreich bis hierher gesondert behandelt, da fast keine gegenseitige Beeinflussung wahrzunehmen ist. Die Arbeiten Le Chateliers haben aber auch in Deutschland berechtigte Beachtung gefunden und dienen fast allen nunmehr folgenden Forschern als Grundlage. Dieselben unterscheiden sich von allen vorhergehenden durch die Wahl der Methode. Durch Heranziehung des Mikroskops, das bei den bisherigen Forschungen nur selten (Erdmenger, Winkler, Michaëlis) und als untergeordnetes Hilfsmittel zur Verwendung gekommen war, überhaupt durch Anwendung derjenigen Verfahren, welche schon seit längerer Zeit bei der Untersuchung der natürlichen Gesteinsarten mit Erfolg benützt wurden, konnte Le Chatelier feststellen, dass der Zementklinker in der Regel vier verschiedene Mineralien neben einer glasigen Masse enthält. Nur eines von diesen Mineralien — später von Törnebohm als Alit bezeichnet — wird durch Wasser relativ leicht angegriffen und nur dieses kann demnach bei der Erhärtung eine Rolle spielen. Eine direkte Analyse des Alits konnte Le Chatelier nicht ausführen, er vermutet jedoch, dass derselbe aus Tricalciumsilikat $3\,CaO \cdot SiO_2$ besteht, oder aus einer dem Tricalciumsilikat in der Zusammensetzung sehr nahestehenden Verbindung. In seiner letzten Arbeit[2]) nimmt

[1]) An. d. m. 1887 II S. 345. Vgl. auch Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques. 2. Aufl. Paris 1904. Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale 1895, 1898, 1901.

[2]) An. d. m. Sept. 1904.

Digitized by Google

er als sicher an, dass Tricalciumsilikat vorliegt. Dieses zersetzt sich unter dem Einfluss des Wassers in Calciumhydroxyd und ein kristallwasserhaltiges Monocalciumsilikat $CaO . SiO_2 . 2{,}5\ H_2O$. Die Richtigkeit dieser Formel konnte er aber nicht erweisen, da die Analyse gewöhnlich 1,7 bis 1,8 Äquivalente CaO auf ein Äquivalent SiO_2 ergab; er hilft sich mit der Annahme, dass der überschüssige Kalk durch eine Art von Kapillarattraktion festgehalten wird. Die erste Phase der Erhärtung, das sogenannte Abbinden, soll hauptsächlich durch die Hydratisierung von Calciumaluminaten erfolgen, die allerdings im Klinker nicht direkt nachgewiesen werden konnten.

Von besonderem Interesse sind noch Le Chateliers Arbeiten über die Zerstörung des Zements durch Meerwasser[1]) (vergl. Kap. 5).

Oddo[2]) versuchte vergeblich, das Tricalciumsilikat, welches nach Le Chatelier den wichtigsten Bestandteil des Zements bilden soll, durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen von CaO und SiO_2 im elektrischen Ofen darzustellen. Er schliesst daraus, dass die Kieselsäure sich höchstens mit zwei Molekülen Kalk zu Calciumorthosilikat verbinden kann.

Törnebohm[3]) untersuchte 1897 Dünnschliffe von Zementklinkern mit Hilfe des Mikroskops und erkannte darin dieselben Mineralien, wie Le Chatelier. Diese Übereinstimmung ist von um so grösserem Wert, da Törnebohm die Arbeiten Le Chateliers nicht kannte und zu seinen Untersuchungen ganz anderes Ausgangsmaterial benützte. Verschiedene Versuche, die Zusammensetzung des Alits zu bestimmen, führten zu keinem sicheren Ergebnis, da eine vollständige Trennung desselben von den übrigen Klinkermineralien nicht gelang. Er hält den Alit für eine isomorphe Mischung von Tricalciumsilikat mit einem Calciumaluminat von der Formel 9 CaO

[1]) Observations préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. Extrait des Annales des mines. Paris 1904.

[2]) Accademia dei Lincei. Rendiconti Ser. 5a. V. (1896) S. 361.

[3]) Über die Petrographie des Portlandzements. Stockholm 1897.

Digitized by Google

. 2 Al_2O_3. Die Annahme eines so stark basischen Aluminats ist indessen wohl kaum denkbar. Immerhin machten es die Versuche von Törnebohm sehr wahrscheinlich, dass der Alit Tonerde enthält. Bezüglich der Erhärtungstheorie schliesst sich Törnebohm vollständig an Le Chatelier an.

S. und M. B. Newberry[1]) stellten 1898 in ähnlicher Weise, wie dies von Michaëlis geschehen war, eine Formel auf, welche Grenzwerte für die Zusammensetzung des Klinkers ergibt und dazu dienen soll, die geeignetste Zusammensetzung der Rohmischung zu ermitteln. Auch wurden Versuche zur Darstellung von Tricalciumsilikat angestellt durch Erhitzen einer innigen Mischung von Calciumoxyd und Kieselsäure. Die Versuche, welche von S. Newberry und M. Smith[2]) fortgesetzt wurden, ergeben bei Anwendung des Knallgasgebläses ein Produkt, das mit Wasser langsam abbindet und „ebensogut erhärtet wie der beste Portlandzement". Eine bestimmte Kristallform liess sich allerdings nicht nachweisen, so dass immer noch Zweifel darüber bestehen können, ob in der Tat eine chemische Verbindung vorlag. Noch viel weniger war es möglich, eine Identität mit den von Le Chatelier beobachteten Alitkristallen festzustellen.

Rebuffat[3]) versucht vergeblich nach Newberrys Methode Tricalciumsilikat darzustellen und glaubt, dass bei diesem eine Verunreinigung des Materials durch die Ofenwand stattgefunden habe. Er versucht das Kalkhydrat im erhärteten Zement quantitativ zu bestimmen und verwendet zu diesem Zweck zehnprozentige Zuckerlösung (vgl. S. 18). (Die Verwendung aller wässerigen Lösungen erscheint jedoch hier unzulässig, da die Calciumsilikate hydrolytisch gespalten werden.) Er glaubt auf diese Weise in allen erhärteten Zementen das Vorhandensein von Kalkhydrat, sowie von kristallwasserhaltigem Dicalciumsilikat und Calciumaluminat nachweisen zu können.

[1]) T. Z. 1898 S. 878.
[2]) T. Z. 1903 S. 75.
[3]) Gazz. chim. Ital. 28 II (1898).

Digitized by Google

Jex[1]) hält, wesentlich von theoretischen Überlegungen ausgehend, Calciumorthosilikat für den wichtigsten Bestandteil des Klinkers. Ausserdem soll derselbe Calcium- und Aluminiumoxyd in freiem Zustand enthalten. Durch Wasser wird das Calciumorthosilikat in Metasilikat und Kalkhydrat zerlegt.

Wormser und Spanjer[2]) wollen den im Zement enthaltenen freien Kalk mit Hilfe einer Lösung von trockenem Aluminiumchlorid in absolutem Alkohol quantitativ bestimmen. Sie finden die erstaunlich grosse Menge von 25 %.

Hart[3]) sucht durch vierwöchentliche Einwirkung einer zehnprozentigen Jodlösung den freien Kalk auszuziehen. Er findet sogar 30 %. (Sicher hat hier eine Zersetzung der Silikate stattgefunden.) In einer späteren Arbeit[4]) glaubt Hart aus der Neutralisationswärme des Zementklinkers, des hydratisierten und des entwässerten Zements schliessen zu dürfen, dass „im Portlandzement eine bedeutende Menge freien gesinterten Ätzkalks vorhanden ist". Er hält diesen für den wichtigsten Bestandteil des Klinkers.

Löbell[5]) hat 1901 die Menge des angeblich im Klinker enthaltenen freien Kalks nach verschiedenen Methoden bestimmt und findet zwischen 11 und 26 %.

F. Meyer[6]) betrachtet den Zementklinker als eine Lösung von Calciumoxyd in Silikaten. Je mehr freien Kalk die Schmelze aufnehmen soll, um so heisser muss sie sein. Portlandzement ist demnach ein Glas, das soviel Kalk als möglich aufgelöst enthält. Dieser Kalk ist aber in seinen Eigenschaften so weit durch den Brennprozess verändert, dass man ihn nicht mehr als „freien Kalk im gewöhnlichen Sinn" ansehen kann.

---

[1]) T. Z. 1900 S. 1886.
[2]) T. Z. 1899 S. 1785.
[3]) T. Z. 1899 S. 659.
[4]) T. Z. 1902 S. 325.
[5]) P. 1901.
[6]) P. 1901.

Digitized by Google

Jordis und Kanter[1]) haben seit 1902 ein umfassendes und systematisches Studium der Kieselsäure und ihrer Salze begonnen, und ihre an einfacheren Systemen gewonnenen Erkenntnisse lassen sich teilweise auf die Chemie des Portlandzements übertragen. Der Hauptwert dieser noch nicht abgeschlossenen Arbeiten liegt darin, dass die Unhaltbarkeit vieler älterer Theorien nachgewiesen wurde. Es zeigte sich, dass alle Erdalkalisilikate durch Wasser in sehr komplizierter Weise zersetzt werden und dass die Art der Zersetzung durch die Menge des angewendeten Wassers wesentlich beeinflusst wird. Die Unzulässigkeit der von Zulkowsky angewendeten Methode der „Hydratwasser"-Bestimmung wird dadurch bewiesen.

Rohland[2]) denkt sich den Zementklinker als eine feste Lösung von Calciumoxyd in den übrigen Bestandteilen. (Über diese letzteren drückt er sich sehr unbestimmt aus.) Diese Theorie stützt sich hauptsächlich darauf, dass die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzements durch verschiedene Zusätze in derselben Weise beeinflusst wird, wie diejenige des Calciumoxyds. Weitere Untersuchungen Rohlands beschäftigen sich mit der Änderung der Abbindezeit von Zementen beim Lagern. Diese Erscheinung wird in erster Linie auf die Bildung positiver oder negativer Katalysatoren in der Zementmasse zurückgeführt.

Richardson[3]) schliesst sich an Le Chateliers und Törnebohms Arbeiten an. Er stellt synthetisch auf feurigem Weg sowohl Silikate und Aluminate, als insbesondere feste Lösungen von Silikaten und Aluminaten her, um so die im Zement vermuteten Doppelverbindungen in reiner Form zu erhalten. Ein endgültiges Ergebnis dieser Versuche liegt zurzeit noch nicht vor.

---

[1]) Z. anorg. Chem. 35 (1903) S. 16. Jordis: Z. anorg. Chem. 34. (1903) S. 455; 44. (1905) S. 200. Kanter: „Über Erdalkalisilikate, Kieselsäure und Alkalisilikate." Erlangen 1902.

[2]) Der Portlandzement vom phys.-chem. Standpunkte. Leipzig 1903.

[3]) T. Z. 1903 S. 941. Bm. 1903 S. 150, 1904 S. 369.

Digitized by Google

Die letzten Jahre haben noch eine Reihe zum Teil sehr interessanter Arbeiten gebracht, zum Glück keine wesentlich neuen theoretischen Anschauungen. Es existieren ja jetzt bereits so viele Theorien, dass sich jedermann leicht die ihm zusagende auswählen kann. Dies dürfte am besten aus folgendem Überblick hervorgehen, welcher übrigens nicht einmal auf Vollständigkeit Anspruch machen kann.

1.	1756	Smeaton	Durch Brennen von tonhaltigem Kalkstein erhält man Wassermörtel (hydraulische Kalke).
2.	1818	Vicat	Durch Brennen künstlicher Mischungen von Kalk und Ton lassen sich Wassermörtel gewinnen. Von den Bestandteilen des Tons ist die Kieselsäure am wichtigsten.
3.	1819	John	Beim Brennen entstehen Silikate, denen eine wesentliche Rolle bei der Erhärtung zuzuschreiben ist. Im erhärteten Wassermörtel ist der Kalk nur teilweise als Karbonat vorhanden, ein Teil desselben ist mit Kieselsäure, bezw. mit Tonerde und Eisenoxyd chemisch verbunden.
4.	1823	Berthier	Die Verbindung $2\,CaO\,.\,3\,SiO_2$ ist der aktive Bestandteil der Zemente und hydraulischen Kalke.
5.	1829	Fuchs	Beim Brennen findet keine Reaktion zwischen Kalk und Kieselsäure statt. Die Kieselsäure wird nur in die lösliche Form übergeführt. Bei der Erhärtung verbindet sich die Kieselsäure mit dem freien Kalk zu $CaO\,.\,SiO_2$.
6.	1831	Sefström	Beim Brennen entstehen Silikate.
7.	1849	Pettenkofer	Beim Brennen soll sich der Kalk möglichst wenig mit der Kieselsäure verbinden, derselbe wird von gesintertem Ton umhüllt. Bei der Erhärtung entsteht $CaO\,.\,SiO_2$.

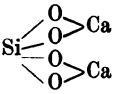
Digitized by Google

8.	1856	Rivot und Chatoney	Beim Brennen entstehen die Verbindungen $2\,CaO\,.\,SiO_2$ und $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$. Bei der Erhärtung nehmen dieselben Kristallwasser auf.
9.	1856	Winkler	Beim Brennen wird der Kalk vollständig gebunden. Die gebildeten Silikate zerfallen bei der Erhärtung unter dem Einfluss des Wassers in einfachere Silikate, welche Wasser aufnehmen, und in Kalkhydrat. Letzteres verwandelt sich später in Karbonat.
10.	1859	Feichtinger	Beim Brennen bleibt der grösste Teil des Kalks frei. Bei der Erhärtung wird derselbe teilweise an Kieselsäure und teilweise an Kohlensäure gebunden.
11.	1863	Zulkowsky	Beim Brennen entsteht basisches Calciummetasilikat $O=Si<^{O\,Ca}_{O\,Ca}>O$; ein Teil des Kalks bleibt frei. Bei der Erhärtung entsteht $CaO\,.\,SiO_2$ und $Ca(OH)_2$.
12.	1865	Heldt	Beim Brennen entsteht die in allen Wassermörteln wirksame Verbindung $5\,CaO\,.\,3\,SiO_2$, ausserdem Calciumaluminat und -ferrit. Die Endprodukte der Erhärtung sind Calciumkarbonat, freie Kieselsäure und $5\,CaO\,.\,3\,SiO_2\,.\,5\,H_2O$.
13.	1865	Fremy	Beim Brennen entstehen Calciumsilikate und -aluminate, ein Teil des Kalks bleibt frei. Die Erhärtung kommt zustande: 1. Durch Hydratation der Aluminate; 2. durch Vereinigung von Calciumhydroxyd mit Silikaten.
14.	1867	Michaëlis	Beim Brennen wird der Kalk vollständig gebunden. Die gebildeten Silikate werden bei der Erhärtung unter dem Einfluss des Wassers teilweise zersetzt unter Abscheidung von $Ca(OH)_2$.

Digitized by Google

15.	1875	Erdmenger	Der Portlandzement ist als ein Kalkwasserglas zu betrachten, das durch Wasser zerlegt wird. Die dabei sich ausscheidenden Substanzen sind zum grossen Teil gelatinöser Natur.
16.	1878	Landrin	Beim Brennen bleibt der Kalk frei. Bei der Erhärtung spielt der Ton dieselbe Rolle, wie die Puzzolane in den Puzzolankalkmörteln.
17.	1878	Landrin	Beim Brennen entsteht $4\,CaO \cdot 3\,SiO_2$. Bei der Erhärtung nimmt dieses Silikat Kristallwasser auf.
18.	1878	Landrin	Beim Brennen entsteht $CaO \cdot SiO_2$ und $2\,CaO \cdot SiO_2$. Die Erhärtung erfolgt dadurch, dass diese Silikate durch Kohlensäure zerlegt werden.
19.	1885	Merceron	Beim Brennen bleibt der Kalk frei; mit Wasser zusammengebracht hydratisiert er sich. Durch die dabei frei werdende Wärme wird der Ton ausgetrocknet und dadurch kommt die Erhärtung zustande.
20.	1885	Le Chatelier	Beim Brennen wird sämtlicher Kalk gebunden, es entsteht $3\,CaO \cdot SiO_2$. Dieses Tricalciumsilikat wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von $CaO \cdot SiO_2 \cdot 2{,}5\,H_2O$ und $Ca(OH)_2$. (Erhärtung). Das Abbinden erfolgt im wesentlichen durch Hydratation von Calciumaluminaten.
21.	1896	Oddo	Beim Brennen wird nicht aller Kalk gebunden, es kann höchstens $2\,CaO \cdot SiO_2$ entstehen.
22.	1897	Törnebohm	Der aktive Bestandteil des Portlandzements, welcher beim Brennen entsteht, ist nach der Formel $x\,(3\,CaO\,SiO_2) + y\,(9\,CaO \cdot 2\,Al_2O_3)$ zusammengesetzt. Der erhärtete Zement enthält Kalkhydrat, kristallwasserhaltiges Dicalciumsilikat und Calciumaluminat.

Digitized by Google

23.	1898	Rebuffat	Beim Brennen wird aller Kalk gebunden. Bei der Erhärtung entsteht im wesentlichen kristallwasserhaltiges Dicalciumsilikat und Kalkhydrat.
24.	1899	Hart	Beim Brennen bleiben ca. 30% CaO unverbunden. Dieses freie Calciumoxyd ist der wichtigste Bestandteil des Klinkers.
25.	1899	Wormser u. Spanjer	Beim Brennen bleiben ca. 25% CaO unverbunden.
26.	1900	Jex	Calciumorthosilikat  ist der wichtigste Bestandteil des Klinkers. Ausserdem enthält derselbe CaO und Al_2O_3. Bei der Erhärtung entsteht $CaO.SiO_2$ und $Ca(OH)_2$.
27.	1901	F. Meyer	Der Zementklinker besteht aus einer Lösung von Calciumoxyd in Silikaten.
28.	1903	Rohland	Der Zementklinker ist eine feste Lösung von Calciumoxyd in den übrigen Bestandteilen.

Digitized by Google

2. Kapitel.

Kalk, Kieselsäure, Tonerde, Silikate und Aluminate.

Die Darstellung und Untersuchung solcher Verbindungen, deren Anwesenheit im wasserfreien oder im erhärteten Portlandzement vermutet werden kann, wurde schon von zahlreichen Forschern, so von Michaëlis, Le Chatelier, Richardson, Kanter unternommen. Dieselben gingen von dem Gedanken aus, dass bei der Entstehung des Zements, wie bei seiner Erhärtung chemische Reaktionen zwischen Verbindungen bestimmter Zusammensetzung stattfinden. Im gewöhnlichen Handelszement sind nun diese Verbindungen in veränderlichen Verhältnissen gemischt und schwer voneinander zu trennen. Ausserdem haben wir dort stets accessorische Bestandteile, welche den Verlauf der Reaktionen mit beeinflussen. Das Studium wird deshalb wesentlich erleichtert, wenn man sich zuerst nur an Produkte hält, welche von diesen Bestandteilen frei sind. Es gehören zu letzteren besonders die Sulfate, die Alkali- und Magnesiumverbindungen.

Bei genauer Kenntnis aller in Betracht kommenden Verbindungen, wobei natürlich noch der Beweis zu führen ist, inwieweit dieselben im Portlandzement tatsächlich vorhanden sind, muss sich auch für die Erhärtung eine Theorie aufstellen lassen, ohne dass wir genötigt wären, geheimnisvolle Kräfte, wie Flächenattraktion, Kapillaraffinität, Verfilzung etc. anzunehmen, wie dies von vielen Seiten geschehen ist.

Digitized by Google

In erster Linie sind also Calciumoxyd, Kieselsäure und Tonerde und die Verbindungen dieser Stoffe untereinander von Interesse, besonders ihr Verhalten gegen Wasser und die dabei etwa entstehenden kristall- oder hydratwasserhaltigen Verbindungen.

Calciumoxyd CaO und Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$.

Calciumoxyd stellt man in der Technik ausschliesslich durch Erhitzen von Calciumkarbonat dar. Die unter dem Namen „Kalkbrennen“ bekannte chemische Operation wird schon seit Jahrtausenden zur Gewinnung des Luftmörtels vorgenommen. Bei ungefähr 820° erfolgt die Zersetzung des Karbonats nach der Gleichung $CaCO_3 = CaO + CO_2$.

Diese Zersetzung beginnt schon bei niedrigerer Temperatur, sie ist wie der Siedepunkt der Flüssigkeiten vom Druck abhängig. Für jede Temperatur gibt es einen bestimmten Druck des Kohlendioxyds, bei welchem sich das System $CaCO_3 \rightleftarrows CaO + CO_2$ im Gleichgewicht befindet. Bei gewöhnlicher Temperatur ist dieser Druck noch unmessbar klein, er beträgt bei

547°	. .	27	mm Quecksilber
610°	. .	46	„ „
625°	. .	56	„ „
740°	. .	255	„ „
745°	. .	289	„ „
810°	. .	678	„ „
812°	. .	753	„ „
865°	. .	1333	„ „

Etwas oberhalb 812° wird also der Druck des Kohlendioxyds grösser als Atmosphärendruck, hier ist der Zersetzungspunkt des Calciumkarbonats erreicht, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die dem Sieden einer Flüssigkeit vergleichbare lebhafte Zersetzung eintritt. Aber schon bei viel niedrigerer Temperatur kann die Zersetzung praktisch vollständig werden, wenn durch einen Luftstrom das gebildete

Digitized by Google

Kohlendioxyd stets wieder fortgeführt wird, ähnlich wie wir das Verdunsten von Flüssigkeiten schon weit unterhalb ihres Siedepunkts beobachten. Die Zersetzung des Calciumkarbonats in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Druck ist zuerst von Le Chatelier[1]) eingehend studiert worden.

Das Calciumoxyd bildet eine weisse, erdige Masse, das technische Produkt ist meist durch Verunreinigungen grau oder braun gefärbt. Es ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar bei einer Temperatur von ungefähr 3000 °.

Wird Calciumoxyd mit Wasser übergossen, so erhitzt es sich sehr heftig und zerfällt dann zu einem weissen Pulver, dem Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$. Auch an feuchter Luft zerfällt der gebrannte Kalk, allmählich unter bedeutender Ausdehnung, es wird dabei neben Wasser Kohlensäure aufgenommen, und es entsteht ein Gemenge von Calciumhydroxyd und -karbonat.

Die Hydratation des Calciumoxyds findet mit sehr verschiedener Geschwindigkeit statt je nach der Temperatur, bei welcher das Brennen vorgenommen wurde. Lag die Brenntemperatur unter 1000 °, so erfolgt das Ablöschen in wenigen Sekunden, wurde der Kalk bis zur Weissglut erhitzt, so sind einige Minuten, und wenn das Calciumoxyd noch höher erhitzt worden war, einige Stunden ja Tage erforderlich. Diese Erscheinung hängt mit der Struktur des Calciumoxyds zusammen. Dasselbe ist um so poröser, bei je tieferer Temperatur das Brennen vorgenommen wurde, um so grösser ist natürlich auch die mit dem Wasser in Berührung stehende Oberfläche. Geschmolzenes Calciumoxyd ist sehr kompakt, dadurch wird die Einwirkung des Wassers bedeutend verlangsamt.

Calciumoxyd, welches die Erscheinung des Ablöschens nicht zeigt, heisst bekanntlich in der Technik „totgebrannter Kalk". Bei technischen Kalken wird jedoch das Ablöschen nicht durch das zu hohe Erhitzen an sich verhindert (die in der Technik

[1]) Mortiers hydrauliques. S. 30.

Digitized by Google

zur Anwendung kommenden Temperaturen würden dazu im allgemeinen nicht ausreichen), sondern vielmehr durch homogene Beimengung von Fremdstoffen, wie Ton und anderen Silikaten. Aus unreinen Kalksteinen erhält man immer Produkte, welche sich langsam hydratisieren (Magerkalke). Le Chatelier[1]) hat durch Zusammenschmelzen von Calciumoxyd mit geringen Mengen von Chlorcalcium oder Calciumaluminat solche Magerkalke im Laboratorium dargestellt. Bei bestimmtem Gehalt an Verunreinigungen löschen dieselben, wenn sie mit heissem Wasser behandelt werden. Mit kaltem Wasser zu einem Brei angerührt zeigen sie dagegen die Erscheinung des „Abbindens", d. h. sie geben eine langsam erhärtende Masse. Häufig folgt dem Abbinden mit kaltem Wasser noch ein Löschen, wodurch die festgewordene Masse zerfällt. Diese „Grenzkalke" hat schon Vicat beschrieben. Zu denselben gehören besonders diejenigen Sorten, welche durch Magnesiumoxyd stark verunreinigt sind.

Die Langsamkeit, mit welcher die Hydratation sich häufig vollzieht, besonders wenn dieselbe nur unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit stattfindet, ist wichtig, mit Hinsicht auf die langsame Zerstörung durch „Treiben", welche man bei fehlerhaft hergestellten Zementen beobachtet.

Das Calciumhydroxyd bildet ein weisses Pulver, das an der Luft bis zu einer Temperatur von 100° erhitzt noch keine Spur von Zersetzung zeigt. Le Chatelier fand die Dampfspannung bei 100° noch unmessbar klein, bei 360° beträgt dieselbe erst 100 mm, bei 400° etwa eine Atmosphäre. Bei raschem Erhitzen liegt der Zersetzungspunkt noch wesentlich höher. In festem Zustand wird das Calciumhydroxyd durch Kohlensäure nur sehr langsam angegriffen, bei Gegenwart von Wasser wird es rasch in Karbonat verwandelt. Die Löslichkeit in Wasser ist gering, 1 l löst bei Zimmertemperatur etwa 1,5 g, immerhin ist das Calciumhydroxyd unter allen

[1]) L. c.

Digitized by Google

Calciumverbindungen, deren Anwesenheit im Zement vermutet werden kann, die am leichtesten lösliche. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab: Wird eine gesättigte Lösung von Calciumhydroxyd (Kalkwasser) zum Sieden erhitzt, so trübt sich dieselbe.

In wässeriger Lösung ist das Calciumhydroxyd, wie aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit hervorgeht, nahezu vollständig in Calciumionen und Hydroxylionen gespalten. Es ist also eine starke Base, obgleich wegen der geringen Löslichkeit nur eine kleine Konzentration der Hydroxylionen erreicht wird. Die Anwesenheit von Calciumhydroxyd gibt sich durch die basische Reaktion der Lösung gegenüber Lackmus, Phenolphtalëin und anderen Indikatoren, d. h. durch die Reagentien auf Hydroxylion zu erkennen.

Es ist vielfach versucht worden, die Gegenwart von freiem Calciumoxyd im gebrannten Zement mit Hilfe solcher Indikatoren nachzuweisen. Bei Anwesenheit von Wasser muss aber hier stets alkalische Reaktion eintreten, auch wenn freies Calciumoxyd nicht vorhanden ist, da die im Zement enthaltenen Silikate vom Wasser angegriffen und wie alle Salze starker Basen mit schwachen Säuren hydrolytisch gespalten werden.

Bei Anwendung ganz wasserfreier Indikatorenlösungen und Einwirkung derselben auf ganz wasserfreie Produkte scheint dagegen die Bildung von Hydroxylion und damit die alkalische Reaktion auch bei Anwesenheit von freiem Calciumoxyd ausgeschlossen. Richter[1]) glaubt indessen, dass bei Anwendung von Phenolphtalëin auch unter diesen Verhältnissen alkalische Reaktion eintrete und begründet dies dadurch, dass sich unter Austritt von einem Molekül Wasser, das Calciumsalz des Phenolphtalëins bilde und die entstandene geringe Wassermenge ausreiche, um die Reaktion des Hydroxylions hervorzurufen. Ich habe reines Calciumoxyd auf 1200°

[1]) T. Z. 1905.

Digitized by Google

erhitzt und nach dem Erkalten im Exsikkator mit einer gesättigten Lösung von Phenolphtaleïn in absolutem (über Natrium destilliertem) Alkohol versetzt, denselben Versuch machte ich mit Calciumoxyd, das im elektrischen Ofen geschmolzen wurde und als kompaktes Stück zur Verwendung kam. Beide Präparate wurden unter Luftabschluss aufbewahrt. Im ersten Fall war schon nach 4 Stunden eine schwache Rotfärbung zu beobachten, im zweiten erst nach einigen Tagen.

Die Versuche zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Calciumoxyds und -hydroxyds im Zementklinker bezw. im abgebundenen Zement werden im folgenden noch ausführlich beschrieben werden.

Siliciumdioxyd und Kieselsäuren.

Das Siliciumdioxyd SiO_2 ist in mehreren Formen bekannt, neben 2 kristallisierten (Bergkristall, Quarz sp. G. 2,7) und Tridymit (sp. G. 2,3) und einer amorphen Form, in welcher man es z. B. bei der chemischen Analyse erhält (sp. G. 2,1 bis 2,3) unterscheidet man gewöhnlich noch die gallertartige und die flüssige Kieselsäure.

Siliciumdioxyd ist das Anhydrid einer grossen Zahl von Säuren. Das Maximum der Wasseraufnahme ist bei der Orthokieselsäure H_4SiO_4 vorhanden.

$$SiO_2 + 2\,H_2O = Si\begin{matrix}OH\\OH\\OH\\OH\end{matrix}$$

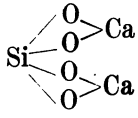
Durch Verlust von einem Molekül Wasser geht diese in die zweibasische Metakieselsäure $O = Si<^{OH}_{OH}$ über. Die Abspaltung von Wassermolekülen kann aber auch aus 2, 3 etc. Molekülen Orthokieselsäuren stattfinden, so dass eine ausserordentlich grosse Zahl von Säuren sich von der Orthokieselsäure ableitet. Meistens sind dieselben in reinem Zustande

Digitized by Google

nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Aus zwei Molekülen Orthokieselsäure erhält man z. B.:

$$2\ Si(OH)_4 - H_2O = H_6Si_2O_7$$
$$- 2\ H_2O = H_4Si_2O_6$$
$$- 3\ H_2O = H_2Si_2O_5.$$

Durch chemische Reaktionen lassen sich diese Säuren nicht voneinander unterscheiden. In wässeriger Lösung ist die Kieselsäure nur sehr wenig dissoziiert, sie gibt nicht die gewöhnlichen Reaktionen der Wasserstoffionen (Rotfärbung von Lackmus). Die wässerigen Lösungen der Salze dieser schwachen Säure, namentlich derjenigen mit starken Basen (z. B. der Calciumsalze), sind deshalb in weitgehendem Masse hydrolytisch gespalten.

Die Orthokieselsäure kann als vierbasische Säure zwei zweiwertige Metallatome binden. Hieraus wird vielfach der Schluss gezogen, dass mit dem Calciumorthosilikat  die Grenze der Kalkbindung gegeben sei. Dann wäre der über dieses Verhältnis hinaus im Zementklinker vorhandene Kalk als frei anzusprechen. Auf diese Frage wird weiter unten beim Tricalciumsilikat nochmals zurückgekommen werden.

Mit der Kieselsäure und ihren Salzen haben sich verhältnismässig wenige Chemiker beschäftigt, doch sind in neuester Zeit unsere Kenntnisse über diese Stoffe durch die Arbeiten von Jordis und Kanter[1]) wesentlich erweitert worden.

Schon seit längerer Zeit ist bekannt, dass die feste Form der Kieselsäure in reinem Wasser viel schwerer löslich ist, als in solchem, das geringe Mengen von Alkalien oder Säuren enthält. Graham[2]) hat gefunden, dass ein Teil Natriumhydroxyd in zehntausend Teilen Wasser bei 100° zweihundert Teile trockene Kieselsäure verflüssigen kann.

[1]) L. c. S. 26.

[2]) Poggend. Annalen 114, 187.

Digitized by Google

J. Thomson[1]) untersuchte die Löslichkeit der Kieselsäure in salzsäurehaltigem Wasser. Kanter stellte fest, dass durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Kieselsäure eine Chlorkieselsäure entsteht, welche durch Wasser zersetzt wird, wobei nicht nur Chlor, sondern auch Kieselsäure in Lösung geht. Eine Formel für diese Chlorkieselsäure konnte er allerdings bis jetzt nicht aufstellen. Dieses Verhalten der Kieselsäure gegenüber Chlorwasserstoff ist von Interesse wegen der Kieselsäurebestimmung bei der quantitativen Analyse, da beim Auswaschen bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ein Teil der Kieselsäure in Lösung geht, andernfalls Chlorkieselsäure zurückbleibt. Kanter schlägt vor, die Chlorkieselsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser zu zerstören.

Die gallertartige Kieselsäure wird gewöhnlich durch Fällung von Alkalisilikaten mit Säuren und Auswaschen des entstandenen Niederschlags dargestellt. Über die Möglichkeit, denselben von den letzten Spuren Alkali bezw. Säure zu befreien, finden sich in der älteren Literatur widersprechende Angaben. Nach Kanter gelingt dies in einigen Tagen durch Dialysieren. Nach neueren Untersuchungen von Jordis ist übrigens die Existenz reiner gallertartiger Kieselsäure (Gel) noch fraglich. Die älteren Forscher, welche sich mit diesem Stoff beschäftigt haben, hatten jedenfalls stets alkalihaltige Produkte in Händen, da dies bei Vornahme der Dialyse in gewöhnlichen Glasgefässen unvermeidlich ist.

Die sogenannte flüssige Kieselsäure wird durch Vermischen verdünnter Alkalisilikatlösungen mit verdünnter Säure und darauffolgendes Dialysieren erhalten. Die erhaltene Lösung zeigt alle Eigenschaften der kolloidalen Lösungen. (Geringer osmotischer Druck, sehr geringe Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung.) Jordis und Kanter konnten jedoch nachweisen, dass dieses „Kieselsäuresol“ nur bei Gegenwart bestimmter Mengen von Säure oder Alkali

[1]) Poggend. Annalen 139, 204.

Digitized by Google

existieren kann. Bei vollständiger Abwesenheit dieser Stoffe tritt Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure ein.

Aluminiumoxyd Al_2O_3 und Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$.

Aluminiumoxyd Al_2O_3 findet sich in der Natur in kristallisierter Form (Saphir, Rubin, Korund). Es ist von sehr grosser Härte und erst bei der Temperatur des Knallgasgebläses schmelzbar. Amorph erhält man es durch Glühen des Hydroxyds als weisses Pulver, das sich, wenn es stark geglüht wurde, in Säuren nicht löst. Aluminiumhydroxyd $Al(OH)_3$ wird aus den Lösungen von Aluminiumsalzen durch Basen abgeschieden und bildet einen weissen, gallertartigen Niederschlag. In Wasser ist das Aluminiumhydroxyd praktisch unlöslich. Durch Wasserverlust kann das Aluminiumhydroxyd verschiedene Anhydride geben:

$$2\,Al(OH)_3 - H_2O = H_4Al_2O_5$$
$$2\,Al(OH)_3 - 2\,H_2O = 2\,HAlO_2$$
$$2\,Al(OH)_3 - 3\,H_2O = Al_2O_3.$$

Alle diese Stoffe kommen als Mineralien in der Natur vor. Aluminiumhydroxyd ist gleichzeitig schwache Base und schwache Säure. Da es eine sehr schwache dreibasische Säure ist, so sind die Salze (Aluminate), in welchen alle drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, sehr unbeständig und zerfallen bei Gegenwart von Wasser sofort durch Hydrolyse. Ein Calciumaluminat von der Formel $3\,CaO\,.\,Al_2O_3;\,12\,H_2O$, dessen Existenz Le Chatelier im erhärteten Zement annimmt, erscheint demnach nicht sehr wahrscheinlich.

Calciumsilikate.

Von den Forschern, welche sich mit der Chemie des Portlandzements beschäftigt haben, hat ein grosser Teil die Calciumsilikate in den Kreis der Untersuchungen gezogen. Dieselben gingen von der Erwägung aus, dass der gewöhnliche Portlandzement ein zu kompliziertes System darstellt, dass besonders bei Einwirkung von Wasser auf denselben sehr

Digitized by Google

viele Reaktionen nebeneinander verlaufen können. Da der Portlandzement aus Kalk und Ton gewonnen wird, so sind Calciumoxyd, Aluminiumoxyd und Kieselsäure als seine wesentlichen Bestandteile zu betrachten. Nun ist aber seit langer Zeit bekannt, dass schon Kalk und Kieselsäure miteinander Verbindungen eingehen, welche unter Wasser erhärten und das Studium dieser einfacheren Stoffe ist deshalb geeignet, als Ausgangspunkt zu dienen für die Untersuchung der komplizierteren Verhältnisse, wie sie beim Portlandzement vorliegen.

Die Darstellung der Calciumsilikate kann nun nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen: entweder durch Zusammenschmelzen von Calciumoxyd und Kieselsäure, oder auf nassem Weg, gewöhnlich durch Einwirkung von Kalkwasser auf gallertartige Kieselsäure. In beiden Fällen ist aber darauf zu achten, ob auch wirklich bestimmte chemische Verbindungen entstehen, oder ob man es etwa nur mit festen Lösungen verschiedener Silikate ineinander, oder von Calciumoxyd, beziehungsweise Kieselsäure in Silikaten zu tun hat.

Calciumoxyd und Kieselsäure lassen sich in allen Verhältnissen miteinander zusammenschmelzen. Die beiden Stoffe verhalten sich dabei in manchen Beziehungen ähnlich wie zwei Metalle, welche miteinander legiert werden. Rohland[1]) hat Mischungen von Calciumoxyd und Kieselsäure in verschiedenen Verhältnissen erhitzt und folgende Schmelzpunkte ermittelt:

Molekulares Verhältnis	Schmelzpunkt
$CaO . 4\,SiO_2$	ca. 1760°
$CaO . 3\,SiO_2$	ca. 1720°
$CaO . 2\,SiO_2$	ca. 1440°
$CaO . SiO_2$	ca. 1540°
$2\,CaO . SiO_2$	ca. 1740°
$3\,CaO . SiO_2$	ca. 1800°

[1]) Der Portlandzement vom phys.-chem. Standpunkte. Leipzig 1903.

Digitized by Google

Siliciumdioxyd und Calciumoxyd sind erst bei ca. 3000° an elektrischen Lichtbogen schmelzbar. Der eutektische Punkt einer „Legierung“ von Calciumoxyd und Kieselsäure ist demnach ungefähr durch das Verhältnis $CaO . 2 SiO_2$ gegeben. Diese Mischung schmilzt bei 1440° oder Segerkegel 15—16. Es ist jedenfalls richtiger, solche Schmelzen als feste Lösungen oder Legierungen anzusehen, solange nicht besondere Gründe dafür sprechen, dass man es mit bestimmten chemischen Verbindungen zu tun hat.

Bei der Untersuchung der Calciumsilikate und der Silikate überhaupt ist es noch besonders erschwerend, dass es keine zuverlässigen Methoden zur Bestimmung der Molekulargrösse gibt. Deshalb ist wohl auch die Aufstellung bestimmter Strukturformeln nach Art der organischen Chemie, wobei häufig ganz willkürlich doppelte oder dreifache Molekulargrösse angenommen wird, meist ziemlich wertlos. In einzelnen Fällen hat sich das Molekulargewicht von Silikaten durch die Methode der Schmelzpunktserniedrigung bestimmen lassen. J. W. L. Vogt[1]), welchem wir interessante Untersuchungen über die Silikatschmelzlösungen verdanken, kommt zu dem Schluss, dass diese Schmelzen bei gewöhnlichem Druck kristalloide gegenseitige Lösungen bestimmter Verbindungen sind und zwar derjenigen Verbindungen, welche bei genügend langsamer Abkühlung aus denselben auskristallisieren. Diese Verbindungen zeigen durchgängig eine ziemlich einfache stöchiometrische Zusammensetzung. Für einige von ihnen konnte nachgewiesen werden, dass sie im flüssigen Zustande nicht polymerisiert sind, wahrscheinlich ist nach Vogt im allgemeinen keine Polymerisation anzunehmen. Von C. Dölter[2]) wird dies indessen bestritten, namentlich für kompliziertere Silikate, die im allgemeinen geringere Schmelzpunktserniedrigungen geben,

---

[1]) Die Silikatschmelzlösungen mit besonderer Rücksicht auf die Mineralbildung und die Schmelzpunktserniedrigung. Christiania 1904.

[2]) Vortrag auf der Naturforscherversammlung 1905.

Digitized by Google

als die unter der Voraussetzung einfacher Molekulargrösse berechneten.

Die Zahl der Calciumsilikate, welche man in der Literatur vorfindet, ist eine ziemlich grosse, doch sind die Angaben oft sehr unbestimmt und widersprechend, da von verschiedenen Autoren die durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kieselsäure in irgend einem Verhältnis erhaltenen Produkte kurzweg als Verbindungen bezeichnet worden sind. Als sicher bleiben schliesslich nur Mono- und Dicalciumsilikat, die Existenz eines Tricalciumsilikats erscheint ebenfalls nach den Untersuchungen von Newberry, Richardson und anderen ziemlich sicher, wenn dieselbe auch noch von manchen Forschern (Zulkowsky, Kanter) bestritten wird.

Das Monocalciumsilikat $CaO . SiO_2$

ist als Salz der Metakieselsäure H_2SiO_3 aufzufassen. Demselben kommt, unter der Voraussetzung einfacher Moleküle, die folgende Strukturformel zu:

$$O = Si<^{O}_{O}>Ca.$$

Das Monocalciumsilikat findet sich unter dem Namen Wollastonit als Mineral, derselbe bildet monokline Kristalle vom spezifischen Gewicht 2,8 bis 2,9. Durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von Kalk und Kieselsäure (48,11 % CaO, 51,89 % SiO_2) unter Zusatz geringer Mengen von Flussspat oder anderer Fluorverbindungen lässt sich der Wollastonit künstlich reproduzieren[1]), ohne diesen Zusatz kristallisiert eine hexagonale Form des Monocalciumsilikats, welche in der Natur nicht vorkommt. Letztere Form ist schon öfters, so von Le Chatelier[2]), Richardson[3]),

[1]) C. Dölter, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie, 1890, I. 120.

[2]) Recherches expérimentales sur les mortiers hydrauliques. 2. Aufl. Paris 1904. S. 44.

[3]) The Constitution of Portland-Cement from a physico-chemical standpoint. New-York 1904.

Digitized by Google

Unger[1]) im Laboratorium dargestellt und auch bezüglich ihres Verhaltens gegen Wasser untersucht worden[2]). Dieselbe bildet eine sehr harte Masse von 2,90 spezifischem Gewicht und von kristallinischem Bruch. Die Betrachtung eines Dünnschliffs mit dem Mikroskop zeigt dünne, breite Blättchen. Durch Wasser wird das Monocalciumsilikat nur sehr langsam angegriffen; Le Chatelier behandelte dasselbe in der Kälte mehrere Tage lang mit reinem Wasser, mit Ammoniaksalzlösungen und mit Kalkwasser, ohne eine Veränderung wahrnehmen zu können. Hieraus geht jedenfalls so viel hervor, dass diese Verbindung, selbst wenn sie im Zementklinker vorhanden wäre, bei der Erhärtung keine Rolle spielen kann. Starke Säuren greifen Monocalciumsilikat rasch an unter Abscheidung von Kieselsäuregallerte.

Wird es in fein gepulvertem Zustand bei Abschluss von Kohlensäure mit Wasser zu einem Brei angerührt, so tritt keine Erhärtung ein, dagegen erhärtet es langsam in einer Atmosphäre, welche Kohlensäure enthält. Unger hat einen auf diese Weise erhaltenen Probekörper nach zwei Wochen in Wasser gelegt. Dabei nahm die Festigkeit allmählich zu, doch wurden nach 8 Wochen nur 4,5 kg/qcm Zugfestigkeit erreicht. Zugleich wurde fortwährend Calciumhydroxyd (und daneben zweifellos auch Kieselsäure) an das Wasser abgegeben.

Schmilzt man Calciumoxyd mit grösseren Mengen von Kieselsäure, als der Formel $CaO . SiO_2$ entspricht, so werden in der Schmelze mit der Erhöhung des Kieselsäuregehalts die Kristalle immer seltener. Bei einem Verhältnis von $CaO : 2\ SiO_2$ sind dieselben nach Le Chatelier fast vollständig

---

[1]) Die Entwicklung der Zementforschung nebst neuen Versuchen auf diesem Gebiet. Dissert. Stuttgart 1904.

[2]) Nach Newberry soll übrigens beim Zusammenschmelzen der Bestandteile zuerst eine Lösung von Kieselsäure in Dicalciumsilikat und dann erst Monocalciumsilikat entstehen. Es wird dies daraus geschlossen, dass die Menge der unlöslichen Kieselsäure nach zweistündigem Glühen noch emlich beträchtlich ist und bei längerem Erhitzen allmählich zurückgeht.

Digitized by Google

verschwunden, man erhält dann amorphe Schmelzen, welche als feste Lösungen von Kieselsäure und Calciumsilikat zu betrachten sind. Diese Gläser werden von Wasser nur sehr schwer angegriffen. Gepulvert und mit Kalkhydrat vermischt erhärten dieselben mit Wasser wie die Puzzolankalkmörtel.

Auch auf wässerigem Weg ist Monocalciumsilikat und zwar in kristallwasserhaltigem Zustand dargestellt worden. Es ist allerdings erst in neuester Zeit Kanter gelungen, eine wohldefinierte Verbindung zu erhalten. Aus Alkalisilikatlösungen und Calciumsalzen oder durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf gallertartige Kieselsäure entstehen amorphe Niederschläge, deren Zusammensetzung nach Le Chatelier zwischen 0,1 $CaO : SiO_2$ bis beinahe 2 $CaO : SiO_2$ schwanken kann. Dadurch erklären sich die widersprechenden Angaben, welche man in der Literatur findet: Berthier[1]) will auf nassem Weg die Verbindung 2 $CaO . 3\ SiO_2$, Landrin[2]) 4 $CaO . 3\ SiO_2$, Rivot[3]) 2 $CaO . SiO_2$, Heldt[4]) 5 $CaO . 3\ SiO_2 . 5\ H_2O$ erhalten haben. v. Ammon[5]) gibt $CaOSiO_2$ als Formel des durch Einwirkung von verdünnter Chlorcalciumlösung auf Natriumsilikat erhaltenen Produktes, die Analyse ergibt aber fast 2% Calciumoxyd zu wenig. Auch Le Chatelier gelang es nicht, reines Monocalciumsilikat auf nassem Weg darzustellen, trotzdem sind seine diesbezüglichen Versuche von grossem Interesse.

Er fällte eine „kolloidale Kieselsäurelösung“ (vgl. S. 38) durch einen Überschuss von Kalkwasser, dabei entstand ein äusserst voluminöser Niederschlag. Derselbe wird durch fortgesetztes Waschen mit Wasser zersezt, wobei schliesslich der gesamte Kalk und ein Teil der Kieselsäure in Lösung geht. (Ganz ähnliche Beobachtungen machte Le Chatelier bei den

---

[1]) An. chim. phys. 2. Ser. Bd. 22 (1823) S. 62.
[2]) C. r. 96. 841.
[3]) An. d. m. 5. Ser. Bd. 9 (1856) S. 505.
[4]) J. pr. Ch. 94 S. 129.
[5]) Silikate, Köln 1862.

Digitized by Google

Baryumsilikaten s. u.) Auch durch Waschen mit sehr verdünntem Kalkwasser wurde das Silikat zersetzt. Ein Kalkwasser mit 0,052 g CaO im Liter scheint jedoch das Metasilikat nicht mehr weiter anzugreifen, so dass also hier der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Zum Auswaschen des Niederschlags kann demnach Kalkwasser von dieser Konzentration verwendet werden. Der Niederschlag, welchen Le Chatelier erhielt, blieb sechs Monate in Berührung mit Kalkwasser. Die Analyse ergab dann das molekulare Verhältnis 1,7 $CaO . SiO_2 . aq$, im Moment der Abscheidung dagegen, bei Gegenwart einer infolge dieser Abscheidung kalkarmen Flüssigkeit, war das Verhältnis 1,3 $CaO . SiO_2 . aq$. Ein Produkt, das mit verdünntem Kalkwasser gewaschen worden war, zeigte die Zusammensetzung 1,1 $CaO . SiO_2 . aq$.

Ungefähr dieselben Verhältnisse sind auch von anderen Forschern ermittelt und in verschiedener Weise gedeutet worden. Es ist anzunehmen, dass dieselben alle keine definierten Verbindungen in Händen hatten. So glaubt Michaëlis[1]) durch Einwirkung von Kieselsäure auf dauernd gesättigt erhaltenes Kalkwasser eine Verbindung von der Formel $3\,CaO . 2\,SiO_2$ mit ungefähr 6 Molekülen Kristallwasser erhalten zu haben. Er nimmt an, dass dies das höchstbasische Silikat sei, das im erhärteten Zement denkbar ist. Andere haben auf Grund ähnlicher Resultate die Formel $2\,CaO . SiO_2 . aq$ angegeben.

Le Chatelier stellt für das von ihm dargestellte Produkt die Formel $CaO . SiO_2 . 2{,}5\,H_2O$ auf. Das mit verdünntem Kalkwasser gewaschene Silikat ergab bei der Analyse:

Gefunden Prozente:	CaO 35,7	SiO_2 36,4	H_2O 27,0
Berechnet für $CaO . SiO_2 . 2{,}5\,H_2O$			
Prozente:	CaO 34,7	SiO_2 37,4	H_2O 27,9

[1]) J. 1896 S. 744. Ebendaselbst findet sich die Angabe, Le Chatelier habe für das im erhärteten Zement vorhandene Silikat die Formel $2\,CaO . SiO_2 . 5\,H_2O$ aufgestellt. Dies sollte heissen $CaO . SiO_2 . 2{,}5\,H_2O$ oder $2\,(CaO . SiO_2) . 5\,H_2O$.

Digitized by Google

Diese Zahlen zeigen allerdings keine gute Übereinstimmung, die Formel stützt sich aber auch noch auf die Analogie mit dem von Le Chatelier in reinem kristallisiertem Zustand erhaltenen Baryumsilikat (s. u.). (Die Berechtigung eines derartigen Analogieschlusses ist allerdings zweifelhaft.) Dass die Analyse stets etwas zu viel Kalk ergibt, erklärt Le Chatelier durch die Annahme, etwas freier Kalk werde durch Oberflächenanziehung zurückgehalten, ähnlich wie dies bei sehr fein verteilten Niederschlägen öfters geschieht.

Le Chatelier betrachtet das kristallwasserhaltige Monocalciumsilikat als das einzige Calciumsilikat, welches sich bei Gegenwart von Wasser und eines Überschusses von Calciumhydroxyd bilden kann, also auch als das einzige, welches bei der Erhärtung des Zements entsteht.

Diese Annahme, deren experimentelle Basis allerdings zu wünschen übrig lässt, steht im Einklang mit den neueren Forschungen von Jordis und Kanter[1]). Diese haben die Einwirkung von Calciumhydroxyd auf die verschiedenen Formen der Kieselsäure bei vollständigem Abschluss von Kohlensäure und die Zersetzung des Produktes durch Wasser eingehend studiert. Durch Einwirkung von Kalkwasser auf feste Kieselsäure wurde nach vierstündigem Kochen ein Körper erhalten, der etwa zweidrittel Moleküle CaO auf ein Molekül SiO_2 enthielt. Wurde das Kochen längere Zeit fortgesetzt, so näherte sich die Zusammensetzung mehr und mehr dem Metasilikat. Reines Metasilikat wurde durch Einwirkung von Kalkmilch auf kolloidale Kieselsäure, sowie durch Einwirkung von Kalkwasser auf gallertartige Kieselsäure dargestellt. Der Niederschlag ist kryptokristallinisch und hat in beiden Fällen die Zusammensetzung $CaO \cdot SiO_2 \cdot 1{,}1\, H_2O$. Auch bei Anwendung eines grossen Überschusses von Calciumhydroxyd entsteht nicht das Disilikat, sondern das Monosilikat.

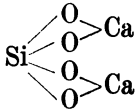
---

[1]) Z. anorg. Chem. 35 (1903) S. 16. Kanter: Über Erdalkalisilikate, Kieselsäure und Alkalisilikate. Erlangen 1902. S. 42.

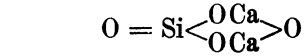
Digitized by Google

Das Dicalciumsilikat $2\,CaO\,.\,SiO_2$

kann als Salz der Orthokieselsäure H_4SiO_4 betrachtet werden. Demselben käme demnach folgende Konstitutionsformel zu:



Da jedoch das Dicalciumsilikat in zwei verschiedenen Formen zu existieren scheint, so lag es nahe, die eine derselben als basisches Salz der Metakieselsäure zu betrachten[1]):



Ein der Formel $2\,CaO\,.\,SiO_2$ entsprechendes Silikat kommt in der Natur nicht vor. Le Chatelier[2]) hat dasselbe durch Schmelzen eines Gemenges aus der berechneten Menge Kalk und Kieselsäure dargestellt. Das Schmelzen einer derartigen Mischung erfolgt ungefähr bei einer Temperatur, welche dem Schmelzpunkt des weichen Eisens entspricht.

Man erhält eine kompakte sehr harte Schmelze, beim Erkalten derselben beobachtet man jedoch, dass die Masse sich spaltet, aufbläht und innerhalb weniger Minuten in ein feines, weisses Pulver zerfällt. Unter dem Mikroskop sieht man, dass dasselbe aus prismatischen Kristalltrümmern besteht. Diese zeigen in der Richtung ihrer grössten Ausdehnung schwache Doppelbrechung und manchmal feine Streifung.

Das spontane Zerfallen, welches man gewöhnlich als Zerrieseln bezeichnet, ist schon seit langer Zeit an kalkarmen Zementklinkern, sowie an kalkreichen Hochofenschlacken beobachtet worden.

Nähere Angaben hierüber macht Michaëlis[3]), welcher schon 1867 feststellen konnte, dass die Neigung eines Zements

---

[1]) Zulkowsky: Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Berlin 1901.

[2]) Mortiers hydrauliques. S. 45.

[3]) Journ. f. prakt. Ch. 100 (1867) S. 257 ff.

Digitized by Google

zum Zerrieseln um so geringer, je höher dessen Gehalt an Calciumoxyd ist, mit anderen Worten, je mehr das Verhältnis zwischen Kalk und Kieselsäure sich von dem des Bicalciumsilikats entfernt. Neben der chemischen Zusammensetzung vermutete Michaëlis damals noch eine zweite Ursache des Zerrieselns, nämlich das Brennen bei zu hoher Temperatur. Doch ist zu bedenken, dass bei solchen „totgebrannten" Zementen auch die Verunreinigung durch Asche besonders gross ist und somit die chemische Zusammensetzung geändert wird. Auch ergab sich, dass kalkreiche Zemente auch bei starkem Brennen nicht zerrieseln, weshalb Michaëlis kalkreiche Mischungen empfiehlt. Spätere Versuche zeigten dann, dass in diesem Fall ein „Totbrennen" überhaupt nicht möglich ist (vgl. u.). Bei den zahlreichen Versuchen von Michaëlis erfolgte das Zerrieseln stets in derselben Weise, einerlei ob die Abkühlung der Produkte langsam oder rasch erfolgte.

Das Zerrieseln soll von einem schwachen Leuchten begleitet sein, das sich Nachts bei grösseren Mengen bemerklich macht. Bei Laboratoriumsversuchen ist diese Erscheinung jedenfalls nicht zu beobachten.

Der zerrieselte Zement stellt ein sehr minderwertiges Produkt dar, es ist deshalb von grossem praktischem Interesse die Bedingungen genau kennen zu lernen, unter welchen diese Erscheinung eintritt und womöglich auch die Ursache derselben anzugeben. Über diese Ursache sind schon die verschiedensten Theorien aufgestellt worden. F. Mertz[1]), welcher das Zerrieseln bei stark gebrannten Zementen beobachtet, glaubt z. B., dass durch die längere Einwirkung des Ätzkalks auf den Ton eine „kräftigere Reaktion" stattfindet. „Der Ton repräsentiert infolgedessen gewissermassen ein grösseres Äquivalent Ton und nimmt so die Mischung einen tonigeren Charakter an, daher wohl das stärkere Zerfallen." Mit einer solchen Erklärung dürfte allerdings den Wissenschaftlern nicht

[1]) J. 1881.

Digitized by Google

gedient sein, denn warum sollte nicht ebensogut in der Hitze der Kalk einen kalkigeren Charakter annehmen? Ebensowenig haltbar ist eine andere Theorie, welche von Bourgeois und anderen vertreten wurde, dass durch Hydratisierung infolge der Luftfeuchtigkeit das Zerrieseln hervorgerufen werde, denn Le Chatelier konstatierte, dass dasselbe auch unter Quecksilber stattfindet.

Soviel scheint ziemlich sicher zu sein, dass nur dem Bicalciumsilikat die Eigenschaft des Zerrieselns zukommt, dass mithin überall, wo diese Erscheinung stattfindet, Bicalciumsilikat vorhanden ist. Dieselbe ist allerdings nicht an das Verhältnis $2\,CaO : SiO_2$ gebunden, sondern wird auch bei kalkärmeren und kalkreicheren, sowie bei tonerdehaltigen Produkten beobachtet, die Zerrieselung erfolgt aber um so langsamer und unvollständiger, je mehr man sich von diesem Verhältnis entfernt. Schon Sefström[1]) hatte die Beobachtung gemacht, dass eine Schmelze mit 58,77% CaO und 41,10% SiO_2 beim Erkalten zerrieselte. Bei einer im Verhältnis $SiO_2 : 1{,}5\,CaO$ hergestellten Schmelze blieben nach Le Chatelier so grosse Stücke zurück, dass sich Dünnschliffe anfertigen liessen, in welchen Kristalle von Monocalciumsilikat erkennbar waren. Ersetzt man einen Teil des Kalks durch Magnesia, so wird die Neigung zum Zerfallen ebenfalls vermindert, man erhält eine kristallisierte Masse, welche mit dem in der Natur vorkommenden Monticellit identisch ist.

Das Zerrieseln erfolgt stets, wenn ein Gemenge von Kalk und Kieselsäure im Verhältnis $2\,CaO \cdot SiO_2$ geschmolzen wird, unabhängig von der dabei angewendeten Temperatur und der Dauer der Erhitzung. Die Angabe von F. Schott[2]), dass das Zerrieseln nicht stattfinde, wenn man die Bestandteile genügend fein pulvert oder wenn man das zerrieselte Produkt nochmals mahlt und brennt, steht im Widerspruch mit

---

[1]) Journ. für techn. u. ökonom. Chemie 10.

[2]) P. 1900. S. 156.

Digitized by Google

Newberrys[1]) Resultaten. Auch lässt sie sich nicht wohl vereinigen mit der von mir und Herrn Dr. K. Unger gemachten Beobachtung, dass Bisilikat, welches im elektrischen Lichtbogen bei ca. 3000° geschmolzen worden war, die Erscheinung des Zerrieselns ebenfalls zeigt, einerlei ob es langsam oder rasch abgekühlt wird. Kalkärmere Mischungen, ebenfalls im elektrischen Lichtbogen geschmolzen, zerrieselten unvollständig, doch wurde eine Schmelze, deren Zusammensetzung der des Monosilikats ziemlich nahe lag (52% CaO und 48% SiO_2 statt der für das Monosilikat berechneten Menge von 48,1% CaO und 51,9% SiO_2) beim Erkalten noch in mehrere Stücke zersprengt. Auch Schmelzen, welche mehr Kalk enthielten, als das Bisilikat, zerrieselten beim Erkalten bis zum molekularen Verhältnis 3 CaO . SiO_2. In allen Fällen wurde die Mischung der Bestandteile direkt in den Lichtbogen gebracht und fünf Minuten lang der Einwirkung eines Stroms von 100 Amp. und 120 Volt ausgesetzt.

Um die Erscheinung des Zerrieselns zu erklären hat Le Chatelier 1884 die Annahme gemacht, dass das Dicalciumsilikat dimorph sei. Die in der Hitze beständige Form ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig, es erfolgt eine Umlagerung, welche sich durch das Zerfallen der Masse bemerklich macht. Da die Einwirkung der Feuchtigkeit, sowie des Luftsauerstoffs (das Zerrieseln findet ja auch unter Quecksilber statt) nicht in Betracht kommen kann, so trägt in der Tat diese Theorie den wirklichen Verhältnissen am besten Rechnung. Auch sind ja analoge Erscheinungen in grösserer Zahl bekannt, so bildet z. B. geschmolzenes Kaliumsulfat heiss eine feste, harte Masse, nach dem Erkalten lässt es sich aber leicht mit dem Finger zu Pulver zerdrücken. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sich dieses Pulver zusammengesetzt aus fein gestreiften Blättchen. Nach Mallard findet auch in diesem Fall beim Erkalten Umwandlung einer bei Rotglut

[1]) T. Z. 1903.

Digitized by Google

beständigen Form in die bei gewöhnlicher Temperatur beständige statt. Das Kaliumkupfersulfat zerrieselt ebenfalls unterhalb von 100°.

Das Bicalciumsilikat hat das spezifische Gewicht 3,29. Von Wasser wird es nur sehr langsam angegriffen[1]), durch Ammoniumsalzlösungen aber leicht zersetzt; noch schneller erfolgt die Zersetzung bei Einwirkung verdünnter Säuren. Wird das Pulver bei Abwesenheit von Kohlensäure mit Wasser angerührt, so findet keine Erhärtung statt. Bei Gegenwart von Kohlensäure tritt dagegen, ähnlich wie beim Monocalciumsilikat, Erhärtung ein. Das Produkt, welches dabei entsteht, zeigt eine etwas höhere Festigkeit, als das aus Monocalciumsilikat erhaltene. K. Unger fand nach einer Erhärtungszeit von zwei Wochen an feuchter, kohlensäurehaltiger Luft und sechs Wochen im Wasser 8 kg/qcm Zugfestigkeit. Aus dieser geringen Erhärtungsfähigkeit, welche zudem nur bei Gegenwart von Kohlensäure vorhanden ist, geht wohl mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass das Bicalciumsilikat im Portlandzement — wenn überhaupt vorhanden — nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen kann.

Zulkowsky[2]) machte die Beobachtung, dass sich die Eigenschaften des Bicalciumsilikats wesentlich ändern, wenn man dasselbe nicht langsam erkalten lässt, sondern die kompakte Schmelze mit Wasser „abschreckt". Das Zerrieseln tritt dann nicht, bezw. nur sehr unvollständig ein. Das Produkt hat nach dieser Behandlung die Eigenschaft, zu erhärten, wenn es fein gepulvert mit Wasser zu einem Brei angemacht wird[3]).

---

[1]) Le Chatelier leugnet nicht jede Einwirkung des Wassers auf Bicalciumsilikat, sondern er bestreitet nur, dass eine solche Einwirkung die Erhärtung des Zements hervorbringen oder wesentlich beeinflussen könne. Dass Bicalciumsilikat durch Wasser zersetzt wird, haben Jordis und Kanter nachgewiesen.

[2]) Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Berlin 1901.

[3]) Alle derartigen Stoffe bezeichnet Zulkowsky als Hydraulite. Wir werden uns im folgenden dieser bequemen Bezeichnung ebenfalls bedienen.

Digitized by Google

In Übereinstimmung damit steht die seit längerer Zeit bekannte Erscheinung, dass Hochofenschlacke, wenn sie granuliert, d. h. in glühend heissem Zustand mit Wasser behandelt wird, sich in einen Hydraulit verwandelt. Zulkowsky stellte auch fest, dass die granulierte Schlacke durch verdünnte Essigsäure viel stärker angegriffen wird, als die nicht granulierte. Dabei ist nun allerdings hervorzuheben, dass diese Hydraulite nur sehr langsam und unvollständig erhärten, wenn man sie nicht mit Kalkhydrat mischt. In diesem Fall ist dann die Erhärtungsreaktion wohl mit derjenigen der Puzzolankalkmörtel identisch.

Zulkowsky nimmt nun, übereinstimmend mit Le Chatelier, an, dass zwei Formen des Bicalciumsilikats existieren. Er glaubt jedoch, dass diese beiden Formen strukturisomer seien und die eine derselben einen Hydraulit darstelle. Diesem Hydraulit gibt er die Formel des basischen Metasilikats, (s. S. 47) von der Voraussetzung ausgehend, dass eine basische Verbindung ausgesprochene Neigung haben muss mit Wasser in Reaktion zu treten. Die andere Form wäre dann als Orthosilikat zu betrachten. Durch langsame Abkühlung soll vollständige oder teilweise Umwandlung des Metasilikats in das „inaktive" Orthosilikat stattfinden, durch plötzliche Abkühlung wird diese Umwandlung verhindert. Zulkowsky hat auch die Einwirkung des Wassers auf das Bicalciumsilikat und eine grosse Zahl anderer Hydraulite studiert. Diese Versuche führte er in der Weise aus, dass die feinst gepulverten Hydraulite mit Wasser zu einer bildsamen Masse angemacht und daraus kleinere Ballen geformt wurden; diese bewahrte er mindestens einen Monat in mit Wasser gefüllten und verschlossenen Pulvergläsern auf. Wenn er die Erhärtung für beendet hielt, trocknete er zwei Gramm davon über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz und erhitzte dieselben dann in einem Glasröhrchen zum Glühen, wobei er das entweichende Wasser in einem Chlorcalciumrohr auffing. Er verfolgte so den Fortschritt des Hydratationsprozesses nach 1, 2, 7 und

Digitized by Google

30 Tagen. Die Deutung, welche Zulkowsky diesen interessanten Versuchen gegeben hat, ist sehr anfechtbar. Die aufgenommene Wassermenge betrachtet er stets als Hydratwasser, ohne an die Möglichkeit des Vorhandenseins von Kristallwasser zu denken, insbesondere aber lässt er ausser acht, dass alle seine Hydraulite durch Wasser zersetzt werden, wobei die Menge des angewendeten Wassers von wesentlichem Einfluss ist. Dabei geht aus den Silikaten, wie schon aus theoretischen Gründen anzunehmen ist und von Jordis und Kanter nachgewiesen wurde, nicht nur Kalk, sondern auch Kieselsäure in Lösung. Auch ist sehr zu bezweifeln, ob die Hydraulite Zulkowskys in der Tat so fein gepulvert waren, dass kein Teilchen derselben der Einwirkung des Wassers entgehen konnte. Es sei hier an einen von Michaëlis[1]) schon im Jahre 1876 angestellten Versuch erinnert, wonach ein Zement nach vierjähriger Einwirkung des Wassers zum zweitenmal gepulvert wiederum mit Wasser abband und noch eine beträchtliche Härte erlangte. Es dürfte sich deshalb wohl erübrigen, auf die von Zulkowsky aus seinen „Hydratwasserbestimmungen" gezogenen Schlussfolgerungen näher einzugehen.

Dazu kommt noch im speziellen Fall des Dicalciumsilikats, dass beim „Abschrecken mit Wasser" wohl zweifellos eine chemische Einwirkung des Wassers stattfindet, wie schon Jordis und Kanter hervorgehoben haben. Es wäre doch sonst anzunehmen, dass auch beim Abschrecken mit Quecksilber der Hydraulit entsteht. Über die Art dieser Einwirkung des Wassers lässt sich allerdings noch nichts Bestimmtes aussagen. Es erscheint demnach überhaupt unwahrscheinlich, dass eine Form des Dicalciumsilikats existiert, welche einen Hydraulit darstellt.

Das Tricalciumsilikat $3\,CaO\,.\,SiO_2$

finden wir in der Zementliteratur der letzten zwanzig Jahre überaus häufig erwähnt, während die Lehrbücher der anor-

[1]) T. Z. 1899. S. 785.

Digitized by Google

ganischen Chemie von dieser Verbindung noch nichts zu melden wissen. In der Tat ist auch heute noch ein Teil derjenigen Forscher, welche sich speziell mit der Chemie des Portlandzements beschäftigen, von der Nichtexistenz einer derartigen Verbindung überzeugt. So spricht Kanter geradezu von der „jetzt überwundenen" Ansicht, dass ein Tricalciumsilikat im Zement vorhanden sei[1]). Auch Zulkowsky[2]) ist aus theoretischen Gründen im voraus überzeugt, dass es kein Tricalciumsilikat geben könne. Die Bindung eines weiteren Moleküls Ca O als im Dicalciumsilikat würde nach Zulkowsky mit den Gesetzen der Wertigkeit im Widerspruch stehen. Diese „Gesetze" verlieren aber eben ihre Gültigkeit, sobald eine Erscheinung aufgefunden wird, welche sich mit denselben nicht vereinigen lässt; wie man ja auch seit einiger Zeit in manchen Verbindungen den Kohlenstoff nicht als vier-, sondern als zwei- oder dreiwertig annimmt. Derartige Annahmen sind aber gar nicht notwendig, um eine Konstitutionsformel für das Tricalciumsilikat aufzustellen.

Zulkowsky nimmt selbst die Existenz eines basischen Calciummetasilikats von der Formel $O = Si<^{O\,Ca}_{O\,Ca}>O$ an. Warum sollte ein noch stärker basisches Metasilikat von der Formel $O = Si<^{O\,Ca\,O}_{O\,Ca\,O}>Ca$ nicht ebenfalls denkbar sein? Diese Formel hat Kosmann[3]) für das Tricalciumsilikat angenommen, während A. Meyer[4]) dasselbe von der Orthokieselsäure ableitet und folgende Strukturformel aufstellt: $Ca<^{O}_{O}>Si<^{O\,Ca}_{O\,Ca}>O$. Auf Grund weiterer Untersuchungen[5])

---

[1]) Über Erdalkalisilikate etc. Erlangen 1902. S. 50.

[2]) Zur Erhärtungstheorie d. hydraul. Bindemittel. Berlin 1901. S. 35.

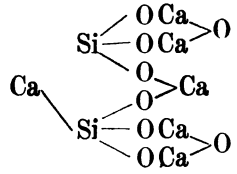
[3]) T. Z. 1902. S. 1829.

[4]) Bulletin de la société des sciences de Boucarest IX. (1901). Bm. 1901. T. Z. 1902.

[5]) T. Z. 1902. S. 1894.

Digitized by Google

glaubt er aber dann doppelte Molekulargrösse annehmen zu müssen .und schreibt:



eine Formel, welche den schönsten Gebilden der organischen Chemie kaum nachsteht. Auch Hart[1]) und andere haben theoretische Erwägungen über die Konstitution des Tricalciumsilikats angestellt. Es dürfte sich wohl erübrigen auf das Für und Wider dieser verschiedenen Konstitutionsformeln einzugehen, solange unsere Kenntnisse über diese Verbindung noch so mangelhafte sind, dass sogar deren Existenz in Frage gezogen werden kann. Doch geht aus obigem soviel hervor, dass an Formeln für das Tricalciumsilikat, welche mit den Gesetzen der Wertigkeit nicht im Widerspruch stehen, kein Mangel ist.

Le Chatelier[2]) war der erste, welcher die Existenz eines Tricalciumsilikats vermutete, wenn es ihm auch nicht gelang, dasselbe rein darzustellen. Seine Vermutung gründete sich auf die Analyse einiger „Grappiers", es sind dies Knollen, welche beim Ablöschen hydraulischer Kalke zurückbleiben und in Frankreich zur Zementfabrikation („ciment de grappiers") benützt werden.

Le Chatelier versuchte nun wiederholt mit negativem Erfolg das Tricalciumsilikat rein darzustellen, indem er ein Gemenge aus der berechneten Menge Kalk und Kieselsäure zusammen erhitzte. Das Produkt war immer ein Gemenge von Silikat mit freiem Calciumoxyd. Mit Wasser zusammengebracht erfolgte starke Wärmeentwicklung infolge der Hydratation des Kalks. Wurde das nach dem Ablöschen er-

[1]) T. Z. 1902. S. 345.

[2]). Mortiers hydrauliques. S. 49.

Digitized by Google

haltene Pulver mit Wasser angerührt, so erhärtete es langsam, verhielt sich also wie ein hydraulischer Kalk. Auch Zulkowsky[1]) ist es nicht gelungen, ein homogenes Produkt zu erhalten. Derselbe erhitzte die Mischung von Calciumoxyd und Kieselsäure zehn Stunden im Seegerofen. Ebenso resultatlos verliefen die Versuche von Oddo[2]), welcher sich des elektrischen Ofens bediente.

Während aber Zulkowsky und Oddo nun die Existenz des Tricalciumsilikats verneinen zu dürfen glaubten, versuchte Le Chatelier, indem er sich den Bedingungen bei der technischen Zementdarstellung näherte, die Bildung desselben durch Zugabe eines Schmelzmittels zu ermöglichen. Er setzte Chlorcalcium zu, welches als Lösungsmittel für den Kalk und die Kieselsäure diente. Die Schmelze wurde mit Alkohol behandelt, um das Chlorcalcium zu entfernen. Es hinterblieb aber nicht das gesuchte Tricalciumsilikat, sondern eine Verbindung von der Zusammensetzung $(2\,CaO.SiO_2).CaCl_2$. Auf dieses Salz liess er nun bei einer Temperatur oberhalb 450° (Zersetzungspunkt des Calciumhydroxyds) Wasserdampf einwirken, wobei er annimmt, dass Tricalciumsilikat entstanden sei:

$$(2\,CaO.SiO_2).CaCl_2 + H_2O = 3\,CaO.SiO_2 + 2\,HCl.$$

Die Zersetzung verlief aber sehr langsam und es gelang nie, ein reines Produkt darzustellen. Das reinste, welches Le Chatelier darstellen konnte, ergab:

Gefunden: CaO 72,1% SiO_2 26,7% $CaCl_2$ 1,2%

Berechnet für $3\,CaOSiO_2$:

CaO 73,55% SiO_2 26,44%

Dabei zeigte die pulverige Masse keine Spur von Kristallisation, so dass also nicht festzustellen war, ob es sich um eine bestimmte chemische Verbindung handelte oder nicht. Le Chatelier glaubt diese Frage dennoch in bejahendem Sinn entschieden zu haben, da das Pulver mit Wasser erhärtete,

---

[1]) L. c.

[2]) Accademia dei Lincei. Rendiconti. S. 5a V. (1896) S. 361.

Digitized by Google

ohne Treiberscheinungen zu zeigen, während anderseits ein guter Zement schon beträchtlich treibt, wenn demselben nur 1 % stark gebranntes Calciumoxyd zugesetzt wird. Es lässt sich dagegen allerdings der Einwand erheben, dass Calciumoxyd, wenn es etwa in Form einer festen Lösung in dem Produkt vorhanden war, nicht notwendig dieselbe Wirkung hervorzubringen brauchte.

Mit besserem Erfolg haben S. B. Newberry und M. Smith[1]) die Darstellung des Tricalciumsilikats unternommen. Ein inniges Gemisch aus den berechneten Mengen Calciumkarbonat und Quarzmehl wurde bei Weissglut gebrannt unter direkter Einwirkung der Flamme. Die Analyse ergab:

Gefunden: CaO 72,96 % SiO_2 26,04 % Al_2O_3 0,88 %
Berechnet für $3\,CaO.SiO_2$:
CaO 73,55 % SiO_2 26,44 %

Das Produkt war nicht kristallinisch. Das spezifische Gewicht betrug 3,055. Mit Wasser zusammengebracht erhöhte sich die Temperatur nur um 1°, woraus auf die Abwesenheit von freiem Calciumoxyd geschlossen wird. Die erreichte Härte war jedoch ziemlich gering: mit 35 % Wasser angemacht nach 7 Tagen 6,2 kg/qcm, nach 28 Tagen 11,8 kg/qcm Zugfestigkeit.

Erst durch Anwendung des Knallgasgebläses ist es dann Newberry und Smith gelungen, ein kristallinisches Produkt zu erhalten, welches auch grössere Erhärtungsfähigkeit zeigte. Die Schmelze hatte in diesem Fall das spezifische Gewicht 3,022. Ein Dünnschliff liess deutlich die kristallinische Beschaffenheit derselben erkennen, doch war nicht zu entscheiden, ob optisch einachsige oder zweiachsige Kristalle vorlagen.

Newberry und Smith glauben, dass ihr Tricalciumsilikat mit den von Le Chatelier und anderen im Zementklinker beobachteten Alitkristallen (s. u.) identisch sei. Diese Annahme ist jedoch vorläufig noch unbewiesen. Auch ent-

[1]) T. Z. 1903. S. 75.

Digitized by Google

hielten die von mir und Herrn Dr. K. Unger untersuchten Alitkristalle stets mehrere Prozente Tonerde.

Das durch Schmelzen im Knallgasgebläse hergestellte Tricalciumsilikat band mit 24% Wasser angemacht nach $3^1/_2$ Stunden ab, es erhärtete an der Luft und im Wasser wie der beste Portlandzement. Zahlenmässige Belege dafür fehlen leider, da Newberry und Smith nicht genug Material hatten, um Probekörper anfertigen zu können.

Das Tricalciumsilikat ist in den letzten Jahren verschiedentlich dargestellt worden, wobei die Angaben von Newberry und Smith im allgemeinen bestätigt, aber bis jetzt nicht wesentlich erweitert wurden.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. K. Unger habe ich das Tricalciumsilikat durch Zusammenschmelzen der Bestandteile im elektrischen Lichtbogenofen dargestellt. Durch einen Strom von 100 Amp. und 120 Volt waren, nachdem der Lichtbogen 10 Minuten lang direkt auf die Mischung eingewirkt hatte, erst wenige Gramm derselben geschmolzen und zwar nur die oberste Schicht der Mischung, welche eine harte Schale bildete. Die darunter liegenden Partien waren nur gesintert und zerrieselten bei der Abkühlung. Die Analyse des geschmolzenen Anteils ergab:

Gefunden:	CaO	73,61%	SiO_2	26,29%
Berechnet für $3\,CaO.SiO_2$:		73,55%		26,44%.

Das Produkt war demnach reiner, als das von Newberry dargestellte. Ein Dünnschliff zeigte durchaus gleichmässig kristalline Struktur, doch ist es unmöglich, über die Kristallform irgend etwas Bestimmtes auszusagen. Mit einer Lösung von Phenolphtalëin in absolutem (über Natrium destilliertem) Alkohol trat erst nach einigen Wochen sehr schwache Rotfärbung ein[1]).

[1]) Neuerdings hat W. Richter (T. Z. 1905) Tricalciumsilikat hergestellt und gibt an, dass mit Phenolphtalëin in absolutem Alkohol keine Rotfärbung erfolgt.

Digitized by Google

Es wurden auch Mischungen, welche mehr als 3 Moleküle CaO auf ein Molekül SiO_2 enthielten, im elektrischen Ofen zum Schmelzen gebracht. Die Schmelzen zeigten alle Erscheinungen, welche für das Vorhandensein von freiem Kalk charakteristisch sind: mit Wasser starke Temperaturerhöhung, keine Volumbeständigkeit, mit alkoholischem Phenolphtalëin schon nach ganz kurzer Zeit deutliche Rotfärbung. Diese Erscheinung, dass die Schmelze ganz andere Eigenschaften annimmt, sobald das molekulare Verhältnis 3 CaO . SiO_2 überschritten wird, spricht allein schon sehr stark für die Existenz des Tricalciumsilikats.

Baryumsilikate.

Die Baryumsilikate sind zwar für die Chemie des Portlandzements nicht direkt von Interesse, bei den vielen Analogien, welche die Verbindungen der Erdalkalimetalle untereinander zeigen, ist jedoch die Darstellung dieser Silikate wiederholt unternommen worden in der Hoffnung, hier leichter als bei den Calciumsilikaten wohldefinierte Verbindungen zu erhalten und die an diesen gewonnenen Erkenntnisse auf die entsprechenden Calciumsilikate übertragen zu können. Natürlich sind derartige Schlüsse immer etwas unsicher.

Wie bei den Calciumsilikaten, so kommen auch hier für die Darstellung zwei verschiedene Wege in Betracht: Erhitzen von Baryumoxyd bezw. Karbonat mit Kieselsäure oder auf nassem Weg, Einwirkung von Baryumsalzlösungen auf Kieselsäure.

Monobaryumsilikat $BaOSiO_2$

wurde von Le Chatelier[1]) durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Baryumoxyd und Kieselsäure vor dem Gebläse dargestellt. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher als der des Monocalciumsilikats. Ein Dünnschliff von der Schmelze unter dem Mikroskop betrachtet zeigte lange Kristallnadeln von schwacher Doppelbrechung.

[1]) Mortiers hydrauliques. S. 21.

Digitized by Google

Auf nassem Weg hatte schon v. Ammon[1]), indem er Chlorbaryumlösung mit überschüssigem Natriumsilikat versetzte, einen Niederschlag erhalten, welchem er die Formel $BaO . SiO_2$ zuschrieb. Er stellte auch fest, dass derselbe in heissem Wasser etwas löslich ist. Pisani[2]) fand Kristalle von Baryumsilikat an den Wandungen von Glasgefässen, in denen mehrere Jahre lang Barytwasser aufbewahrt worden war; Le Chatelier machte einige Zeit später dieselbe Beobachtung.

Kanter[3]) versuchte zunächst auch, durch Umsetzung zwischen Natriumsilikat- und Erdalkalisalzlösungen ein Baryumsilikat zu gewinnen, fand jedoch, dass es sich auf diesem Weg nicht rein darstellen lässt, da Doppelsalze mit Natriumsilikat entstehen. Durch Auswaschen lässt sich dann das Alkalisilikat nicht entfernen, da sonst auch teilweise Zersetzung des Baryumsilikats eintritt. Er verwendete deshalb gemessene Mengen von Kieselsäure und Baryumhydroxyd, welche er unter sorgfältigem Abschluss gegen die Kohlensäure der Luft aufeinander einwirken liess. In konzentrierten Barytlaugen entstand immer das Metasilikat auch bei sehr grossem Überschuss an Baryumhydroxyd. Diese Beobachtung steht mit den an Calciumsilikaten gemachten Erfahrungen im Einklang. Durch Einwirkung von Barytwasser auf entwässerte Kieselsäure wurde das Silikat $BaO . SiO_2 . H_2O$ erhalten[4]). Ein wasserreicheres Silikat $BaO . SiO_2 . 6\,H_2O$ war schon längere Zeit vorher von Le Chatelier[5]) durch Einwirkung von Barytwasser auf Wasserglaslösung oder kolloidale

---

[1]) Silikate der Alkalien und Erden. Köln 1862.

[2]) C. r. 83. 1056.

[3]) Über Erdalkalisilikate, Kieselsäure und Alkalisilikate. Erlangen 1902. S. 21 s. auch Jordis und Kanter Z. anorg. Chem. 35 (1903) 82, 148, 336; 42 (1904) 418.

[4]) Ein anderes kristallisiertes Silikat von der Zusammensetzung $(BaO)_3 . (SiO_2)_4 . 4\,H_2O$ erhielt Kanter durch Einwirkung von Barytwasser auf amorphes Kieselsäurehydrat.

[5]) Mortiers hydrauliques. S. 24.

Digitized by Google

Kieselsäure dargestellt worden. Der dabei entstandene Niederschlag war zunächst scheinbar amorph, nach 24 Stunden konnten jedoch schon mit blossem Auge Kristalltäfelchen erkannt werden. Es entstand wohl hier, wie in so vielen Fällen, zuerst die unbeständige, leichter lösliche Form. Nach deren Abscheidung ist die Lösung übersättigt in bezug auf die beständige, schwerer lösliche Form, dieselbe beginnt, sich abzuscheiden, während in demselben Masse die unbeständige Form in Lösung geht.

Das Monobaryumsilikat wird durch Wasser zersetzt. Ein Barytwasser, welches 0,91 g BaO im Liter enthält, wirkt nach Le Chatelier bei 15° nicht mehr zersetzend: Wie in allen Fällen, so lässt sich auch hier die Hydrolyse vermindern, indem man eines der dabei entstehenden Jonen in die Lösung bringt.

Eine Mischung von geglühter Kieselsäure und Baryumhydroxyd mit möglichst wenig Wasser angerührt, erhärtet. Die Masse erreicht übrigens nur geringe Festigkeit. Le Chatelier führt die Erhärtung auf die Bildung des von ihm dargestellten hydratisierten Metabaryumsilikats zurück:

$$Ba(OH)_2 . 8\,H_2O + SiO_2 = BaO . SiO_2 . 6\,H_2O + 3\,H_2O.$$

Dies würde mit dem Befund von Wahl[1]) im Einklang stehen, welcher angibt dasselbe Silikat aus gebeuteltem Quarz und Barytwasser erhalten zu haben. Jordis und Kanter konnten das übrigens nicht bestätigen.

Dibaryumsilikat $2\,BaO . SiO_2$.

Ein Gemenge von Baryumoxyd und Kieselsäure in dem aus obiger Formel berechneten Verhältnisse konnte Le Chatelier vor dem Gebläse eben noch zur Sinterung erhitzen. Das Produkt zeigte kristallinisches Gefüge.

Auf nassem Wege ist es nicht gelungen, dieses Silikat oder eine kristallwasserhaltige Form desselben zu erhalten, wie sich auch das Dicalciumsilikat auf nassem Weg nicht

---

[1]) Zeitschr. für Kristallographie 36. (1902) 156—160.

Digitized by Google

herstellen lässt. Die Orthosilikate sind eben sehr unbeständig, auch die neutralen Salze anderer mehrbasischer schwacher Säuren (z. B. Phosphate, Aluminate) sind ja der Hydrolyse sehr stark unterworfen.

Mit Wasser erhärtet das Dibaryumsilikat ebenfalls und es entsteht eine kompakte, leicht durchscheinende Masse mit grossen tafelförmigen Kristallen von Barythydrat. Schon Landrin[1]) hatte angegeben, dass dabei Spaltung in Monobaryumsilikat und Barythydrat stattfindet. Le Chatelier formuliert den Vorgang folgendermassen:

$2\,BaO.SiO_2 + 15\,H_2O = BaO.SiO_2.6\,H_2O + Ba(OH)_2.8\,H_2O.$

Die Reaktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Erhärtung des Portlandzements. Auch dort wird ein basisches Silikat gespalten, unter Abscheidung von Kalkhydrat.

Strontiumsilikate.

Über Strontiumsilikate ist noch sehr wenig bekannt. Strontiummetasilikat $SrO.SiO_2$ mit etwa 1,2 Molekülen Kristallwasser wurde von Kanter[2]) durch Einwirkung von konzentrierter Strontiumhydroxydlösung auf Kieselsäuregallerte erhalten. In der Hitze entstand ein Salz von der Zusammensetzung $4\,SrO.3\,SiO_2.6\,H_2O$.

Calciumaluminate.

Die Tonerde verhält sich bekanntlich starken Basen gegenüber wie eine schwache Säure. Bei dem hohen Kalkgehalt des Portlandzements ist deshalb anzunehmen, dass das Aluminium in Form von Calciumaluminat und nicht von Aluminiumsilikat vorliegt. Auch im erhärteten Zement sind wohl keine Aluminiumsilikate vorhanden, denn es ist noch nicht gelungen, solche Verbindungen künstlich auf nassem Wege herzustellen.

---

[1]) Bulletin de la société chimique [2] 42. 82.

[2]) Über Erdalkalisilikate etc. S. 35.

Digitized by Google

Die Synthese von Calciumaluminaten ist mehrfach unternommen worden, wobei aber die älteren Autoren ihre Produkte gewöhnlich nur daraufhin untersuchten, ob dieselben mit Wasser erhärten, nicht aber auf etwaige Kristallisation oder sonstige Anzeichen für das Vorliegen einer einheitlichen Verbindung. So hat schon Sefström[1]) Schmelzen im Verhältnis $CaO . Al_2O_3$, $3 CaO . 2 Al_2O_3$ und $3 CaO . Al_2O_3$, Heldt[2]) ausserdem $2 CaO . Al_2O_3$ und $4 CaO . Al_2O_3$ hergestellt. Er spricht dieselben als chemische Verbindungen an, da sie beim Vermischen mit Wasser nicht ablöschen. Heldt glaubte allerdings, diese Produkte seien keine Hydraulite, obgleich schon Winkler[3]), indem er Kalk und Tonerde zur Weissglut erhitzte, mit Wasser erhärtende Massen erhalten hatte. Allerdings setzte Winkler seinen Mischungen etwas Alkali zu. Michaëlis[4]) kam jedoch ohne Zusatz von Alkalien zu demselben Resultat, dass nämlich Mischungen von Kalk und Tonerde innerhalb der Grenzen $CaO . Al_2O_3$ und $3 CaO . Al_2O_3$ mit Wasser erhärten. Fremy[5]) fand, dass die Erhärtung um so besser vor sich geht, je stärker die Produkte vorher erhitzt werden. Er stellte auch sehr kalkreiche Schmelzen bis zu 90% CaO her und fand, dass dieselben mit Wasser fast wie freies Calciumoxyd reagieren, also bei der Erhärtung des Zements keine Rolle spielen können. Eine Schmelze im Verhältnis $2 CaO . Al_2O_3$ mit bis 80% Sand angemacht, soll dagegen die Festigkeit der besten Steine erlangt haben. Le Chatelier[6]) ist der erste, welcher von seinen Schmelzen Dünnschliffe herstellt und dieselben unter dem Mikroskop untersucht. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden von Richardson[7]),

---

[1]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chemie 10.

[2]) J. pr. Ch. 94. (1865) S. 129 u. 202.

[3]) J. pr. Ch. 67, 444.

[4]) J. pr. Ch. 100. (1867) S. 527.

[5]) C. r. 60.

[6]) Mortiers hydrauliques. S. 55.

[7]) The Constitution of Portland Cement from a Physico-Chemical [Standpoint, New-York 1904.

Digitized by Google

Dufau[1]) u. a. angestellt. Nach diesen Forschern können wir die Existenz von vier verschiedenen Calciumaluminaten als ziemlich sicher betrachten.

Monocalciumaluminat $CaO . Al_2O_3$. Durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Kalk und Tonerde entsteht dieser sehr harte kristallinische Stoff von hoher optischer Aktivität. Das spezifische Gewicht ist 2,90. Mit Wasser bindet das Monocalciumaluminat sehr rasch[2]); wird es in einem Überschuss von Wasser suspendiert, so geht sowohl Kalk, als Tonerde in Lösung.

Tricalciumdialuminat $3\,CaO . 2\,Al_2O_3$. Die leichtschmelzbare Masse gibt eine sehr harte Schmelze, welche aus Kristallen von starker Doppelbrechung besteht. Le Chatelier beobachtete daneben noch einen glasigen Rest, weshalb er die obige Formel nicht für sicher hält und als möglich annimmt, dass Bicalciumaluminat vorliege. Diese Verbindung (s. u.) wurde jedoch später von Richardson dargestellt und ist optisch inaktiv, kann also hier nicht vorhanden sein.

Das Tricalciumdialuminat erhärtet mit Wasser rasch. Die gebildeten Hydrate sind jedoch sehr unbeständig: Die Masse zerfällt, wenn sie auf 100° erhitzt wird. Behandelt man das Aluminat fein gepulvert mit überschüssigem Wasser, so geht Kalk und Tonerde in Lösung, aus derselben scheiden sich mit der Zeit Kristalle von wasserhaltigem Calciumaluminat (s. u.) ab. Auf grobe Stücke des Aluminats bleibt die Wirkung des Wassers nur oberflächlich: es bildet sich eine Kruste des wasserhaltigen Aluminats, welche den inneren Kern schützt. Derselbe war nach Versuchen von Le Chatelier auch nach drei Jahren noch intakt. An feuchter Luft zerfällt die Aluminatschmelze allmählich zu Staub.

Dicalciumaluminat. $2\,CaO . Al_2O_3$ kristallisiert aus der Schmelze in dentritischen Formen und ist isotrop. Spe-

---

[1]) C. r. 131. (1900) 541.

[2]) Entgegen der Angabe von Dufau (L. c.)

Digitized by Google

zifisches Gewicht 2,79. Es erhärtet mit Wasser schnell und gut, das Produkt soll volumbeständig sein.

Tricalciumaluminat $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ ist unter allen Aluminaten am leichtesten schmelzbar. Aus der Schmelze scheiden sich längliche Oktaeder ab. Dieselben sind isotrop. Spezifisches Gewicht 2,91. Erhärtet mit Wasser schnell. Nach Schott[1]) zeigt die erhärtete Masse jedoch starkes Treiben, was gegen die Anwesenheit von Tricalciumaluminat im Portlandzement spricht. Stellt man Mischungen von Kalk und Tonerde mit noch höherem Kalkgehalt her, so erhält man Schmelzen, welche gegen das polarisierte Licht inaktiv sind. Dieselben binden mit Wasser noch ab, bis das Verhältnis $4\,CaO\,.\,Al_2O_3$ erreicht ist, bei noch höherem Kalkgehalt tritt mit Wasser bedeutende Erhitzung ein, ähnlich wie beim freien Kalk.

Hydratisiertes Tricalciumaluminat $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,12\,H_2O$(?). Bringt man ein wasserfreies Calciumaluminat mit viel Wasser zusammen, filtriert rasch die erhaltene Lösung und fügt zum Filtrat das gleiche Volum Kalkwasser, so entsteht ein weisser, kristallinischer Niederschlag, welcher sich rasch absetzt. Derselbe besteht aus mikroskopisch kleinen Kristallnadeln, welche um einen Mittelpunkt gruppiert sind. Durch Waschen mit reinem Wasser wird er zersetzt, er kann deshalb nur mit Kalkwasser ausgewaschen werden. Le Chatelier, welcher diese Kristalle zuerst herstellte, erhielt bei einer Reihe von Analysen schlechte Übereinstimmung im Kalk- und im Wassergehalt. Er gab $4\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,aq$ als Formel für dieselben an. Die Untersuchungen von Candlot machen es jedoch wahrscheinlich, dass es sich um ein hydratisiertes Tricalciumaluminat handelt. Auch Le Chatelier hat sich dieser Ansicht angeschlossen und nimmt mit Candlot an, dass das hydratisierte Tricalciumaluminat das einzige ist, welches bei Gegenwart von Calciumhydroxyd beständig ist, und dass des-

[1]) P. 1894.

Digitized by Google

halb der erhärtete Zement dieses Aluminat enthalte. Michaëlis macht dagegen geltend, dass das Tricalciumaluminat bei seiner Hydratation stark treibt und deshalb im normalen Zement nicht vorherrschen kann. Er nimmt an, dass im erhärteten Zement ein Aluminat von der Formel $5\,CaO\,.\,2\,Al_2O_3\,.\,aq$ vorhanden ist. Da es allem Anschein nach noch niemand gelungen ist, das hydratisierte Aluminat rein darzustellen, so kann diese Frage vorläufig noch nicht entschieden werden.

Calciummagnesiumaluminate hat Le Chatelier dargestellt, indem er in den Calciumaluminaten einen Teil des Kalks durch Magnesia ersetzte. Die Schmelzbarkeit der Mischungen nimmt zuerst zu bis zu einem Maximum und dann wieder ab, wie dies ja auch zu erwarten ist. Die magnesiumhaltigen Aluminate werden von Wasser viel langsamer angegriffen, als die reinen Calciumaluminate. Nach Le Chatelier ist dies auf die unter Wärmeentwicklung erfolgende Bildung von Doppelsalzen zurückzuführen, wie auch der Dolomit von Säuren viel weniger angegriffen wird, als das Calcium- oder das Magnesiumkarbonat für sich.

Calciumaluminatsilikate. Die Produkte, welche man beim Zusammenschmelzen von Calciumaluminaten mit Calciumsilikaten erhält, sind noch sehr wenig untersucht worden, so dass man im Zweifel sein kann, ob, beziehungsweise in welchen Fällen hier feste Lösungen, isomorphe Mischungen, Doppelsalze oder komplexe Salze entstehen. Dass dabei chemische Reaktionen stattfinden, erscheint sehr wahrscheinlich. Schmilzt man z. B. molekulare Mengen von Dicalciumaluminat und Dicalciumsilikat zusammen, so erhält man ein Produkt, das mit Wasser nur langsam bindet und nach Richter alkoholisches Phenolphtalëin nicht rötet, während das Aluminat für sich sehr rasch bindet und Phenolphtaleïnlösung rötet. Von besonderem Interesse sind die aus Tricalciumsilikat und Calciumaluminaten erhaltenen Schmelzen, welche in Zusammensetzung und Verhalten dem Portlandzement entsprechen, wenn man von den unwesentlichen Bestandteilen desselben

Digitized by Google

absieht. Es wird im nächsten Kapitel auf dieselben zurückgekommen werden.

Untergeordnete Bestandteile des Portlandzements.

Kalk, Kieselsäure und Tonerde sind die wesentlichen Bestandteile des Portlandzements. Die Kenntnis der Calciumsilikate und -aluminate erscheint deshalb für die Chemie des Portlandzements wichtig, wenn auch wohl nicht anzunehmen ist, dass Silikate und Aluminate getrennt im Zement vorhanden sind. Von viel geringerer Bedeutung sind die Nebenbestandteile, die Verunreinigungen des in der Natur vorkommenden Kalks und Tons: Eisen, Magnesium, Alkali-Verbindungen, Sulfate. Zweifellos können diese Bestandteile die Eigenschaften des Zements sehr stark beeinflussen, aber gerade deshalb ist es besser, dieselben bei den Fragen nach der Konstitution des Klinkers und dem Erhärtungsvorgang vorläufig nicht zu berücksichtigen, um diese Fragen nicht noch mehr zu komplizieren. Es werden deshalb die in Betracht kommenden Verbindungen dieser untergeordneten Bestandteile hier nur kurz gestreift werden.

Calciumferrite. Seit Winkler gezeigt hat, dass man durch Erhitzen von Kalk mit Eisenoxyd Hydraulite erhält, wird gewöhnlich angenommen, dass im Portlandzement das Eisen mit Kalk verbunden als Calciumferrit vorhanden sei. Da die Ferrite ähnliche Eigenschaften zu haben scheinen, wie die Aluminate, und meist auch das Vorhandensein von Aluminaten im gebrannten Zement vorausgesetzt wird, so erscheint dadurch die bei der Zementanalyse übliche gemeinsame Bestimmung von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ als R_2O_3 gerechtfertigt. Dagegen ist jedoch hervorzuheben, dass das Eisen häufig grossenteils oder ganz in der Oxydulform vorliegt und dann wohl als Silikat. In diesem Fall wäre es jedenfalls richtiger, bei der Berechnung des „hydraulischen Moduls“ (s. u.) eines Zements das Eisenoxydul dem Calciumoxyd zuzurechnen.

Digitized by Google

Le Chatelier[1]) hat versucht, Mono-, Di- und Tri-Calciumferrit durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von Kalk und Eisenoxyd darzustellen. Die Mischung im Verhältnis $CaO . Fe_2O_3$ war sehr schwer schmelzbar, so dass schliesslich ein Teil des Eisenoxyds zu Oxyduloxyd reduziert wurde, die kalkreicheren Mischungen waren leichter schmelzbar, es trat keine Reduktion ein, doch waren die Schmelzen so dunkel, dass an den Dünnschliffen nicht viel zu sehen war. Mit Wasser konnte Le Chatelier kein Abbinden beobachten (was mit der Angabe von Winkler in Widerspruch steht; die Produkte verhielten sich ähnlich wie freier Kalk.

Michaëlis[2]) gibt an, durch Einwirkung von Eisenoxydhydrat auf gesättigtes Kalkwasser ein hydratisiertes Calciumferrit von der Formel $4\,CaO . 2\,Fe_2O_3 . aq$ erhalten zu haben. Dieses Ferrit könnte also möglicherweise im erhärteten Zement vorhanden sein.

Ein Calciumaluminatferrit von der Zusammensetzung $3\,CaO . Al_2O_3 . Fe_2O_3$ hat Le Chatelier durch Zusammenschmelzen der berechneten Menge Kalk, Tonerde und Eisenoxyd dargestellt. Es bildet lange, rote Kristallnadeln. Jedenfalls hat man es hier mit einem Doppelsalz und nicht mit einer isomorphen Mischung zu tun, denn bei Anwendung von mehr als einem Molekül Tonerde auf ein Molekül Eisenoxyd traten neben diesen roten Nadeln die farblosen Kristalle von Calciumaluminat auf.

Mehrfache Silikate von Calcium, Aluminium und Eisen sind zwar zum Teil schon untersucht worden, besonders natürlich die in der Natur vorkommenden Doppelsilikate (Melilith, Idokras, Gehlenit). Doch würden für die Chemie des Portlandzements noch stärker basische Produkte, die sich vom Tricalciumsilikat ableiten, mehr Interesse haben. Auf diesem Gebiet liegen aber fast keine Untersuchungen vor, ja die

---

[1]) Mortiers hydrauliques. S. 60.

[2]) P. 1896.

Digitized by Google

Existenz des Tricalciumsilikats wird ja noch von vielen Seiten bezweifelt oder sogar für unmöglich gehalten.

Alkalisilikate haben verschiedene Forscher aus den wässerigen Lösungen mit Alkohol abzuscheiden versucht; die dabei entstehenden Niederschläge haben jedoch schwankende Zusammensetzung je nach der angewendeten Wasserglaslösung und der Menge des zugesetzten Alkohols. Auch durch Zusammenschmelzen der Bestandteile lassen sich keine bestimmten Verbindungen erhalten[1]). Calciumhydroxyd entzieht Wasserglaslösungen die Kieselsäure, um damit erhärtende Verbindungen einzugehen. Die im Zement enthaltenen Alkalisilikate dürften bei der Erhärtung in dieser Weise reagieren. Leider werden bei der Zementanalyse die Alkalien gewöhnlich nicht mitbestimmt, weshalb auch der Einfluss derselben noch nicht eingehend studiert wurde. Im allgemeinen wirken die Alkaliverbindungen beschleunigend bei der ersten Erhärtung.

Calciumsulfat kann als Verunreinigung im Zement enthalten sein und dann natürlich in der wasserfreien Form. Dieser „totgebrannte" Gips vermag mit Wasser nicht mehr zu erhärten und trägt somit auch nicht zur Erhärtung des Zements bei. Ausser der wasserfreien Form des Calciumsulfats kennt man noch zwei kristallwasserhaltige $CaSO_4 . {}^1/_2 H_2O$ und $CaSO_4 . 2 H_2O$. Die letztere bildet den in der Natur vorkommenden (ungebrannten) Gips. Geringe Mengen (${}^1/_2$—2%) von diesem Dihydrat werden dem Zement häufig zugesetzt, um das Abbinden zu verlangsamen. Es erscheint wahrscheinlich, dass durch einen derartigen Zusatz auch der ursprünglich im Zement vorhandene totgebrannte Gips die Fähigkeit erlangt, sich in das Dihydrat zu verwandeln, da nunmehr „Keime" der kristallwasserhaltigen Form zugegen sind[2]).

Schwefelcalcium, entstanden durch Reduktion des Sulfats, findet sich manchmal in geringer Menge im Portlandzement.

[1]) Die Literatur hierüber findet sich bei Kanter: „Über Erdalkalisilikate, Kieselsäure und Alkalisilikate". Erlangen 1902. S. 16.

[2]) Vgl. Ostwald. Grundlinien d. anorg. Chemie. Leipzig 1900. S. 531.

Digitized by Google

Calciumaluminatsulfat. (Calciumsulfoaluminat.) Candlot und Michaëlis haben gezeigt, dass Calciumsulfat mit Calciumaluminat eine Verbindung eingeht. Die Zusammensetzung wird von Michaëlis und von Deval übereinstimmend angegeben: $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,CaSO_4\,.\,xH_2O$ (x ist ungefähr = 30) und zwar erhielt Deval[1]) dieselbe Verbindung auf zwei verschiedenen Wegen: Aus Aluminiumsulfat und Calciumhydroxyd und durch Einwirkung von Tricalciumaluminat auf Gips bei Gegenwart von Kalkwasser. Michaëlis gibt an, dass noch eine zweite Verbindung von ähnlicher Zusammensetzung existiere: $2\,(3\,CaO\,.\,Al_2O_3)\,.\,5\,CaSO_4\,.\,80H_2O$, auch machen die Untersuchungen von Michaëlis die Existenz eines Calciumferritsulfats wahrscheinlich. Die Bildung dieser komplexen Salze, insbesondere des Calciumaluminatsulfats gibt eine Erklärung dafür, dass Gips, wenn er in grösseren Mengen zugesetzt wird, ein Treiben des Zements verursacht. Die Kristallisation von Verbindungen, welche so reich an Kristallwasser sind, ist naturgemäss mit einer Ausdehnung verbunden. Solange diese Ausdehnung sehr gering ist, vergrössert sie nur die Dichte des Zements, wie ja in der Tat geringe Gipszusätze die Festigkeit erhöhen.

Calciumaluminatchlorid (Calciumchloroaluminat) $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,CaCl_2\,.\,10\,H_2O$. Die Bildung eines komplexen Salzes, welches bei Einwirkung von gesättigter Chlorcalciumlösung auf Aluminate entsteht, wurde zuerst von Candlot erkannt. Die Formel ist später von Friedel bestimmt worden. Dieses Salz scheint bei der Einwirkung von Meerwasser auf Zement zu entstehen (s. u.).

[1]) Bm. 1903. S. 111.

Digitized by Google

3. Kapitel.

Das Brennen und der Zementklinker.

Das **Brennen** der Rohmischung ist der wichtigste Teil der Zementfabrikation, denn dadurch wird die chemische Reaktion zwischen Kalk und Ton und damit eben die Bildung des Zements ermöglicht.

Die Brenntemperatur ist bei der Gewinnung des Portlandzements eine hohe, denn es soll ja mindestens bis zur Sinterung (S. 6) gebrannt werden, d. h. bis zum beginnenden Schmelzen. Der Portlandzement hat als Gemenge verschiedener Stoffe keinen scharfen Schmelzpunkt, ebensowenig wie eine Metalllegierung, wenn nicht etwa gerade das Eutektikum vorliegt.

Erhitzt man die Rohmischung auf ungefähr 600°, so ist das Hydratwasser des Tons vollständig verschwunden, bei etwa 800—900° entweicht die Kohlensäure des Calciumkarbonats und bei noch stärkerem Erhitzen findet eine Reaktion zwischen Kalk und Ton statt und zwar um so vollständiger, bei je höherer Temperatur und je länger gebrannt wird. Die Temperatur, bei welcher die Sinterung eintritt, ist von der Zusammensetzung der Rohmischung abhängig. Kalkreiche Mischungen müssen bei höherer Temperatur gebrannt werden, als tonreiche. Eine Mischung, welche nur Tonerde und kein Eisenoxyd enthält, oder umgekehrt nur Eisenoxyd, schmilzt höher, als eine solche, in welcher beide Oxyde enthalten sind. Das Brennen ist deshalb im ersteren Fall teurer, woraus es

Digitized by Google

sich erklärt, dass man in der Technik gewöhnlich etwas kalkärmere Mischungen verwendet, als diejenigen, welche nach theoretischen Erwägungen und nach praktischen Erfahrungen das beste Produkt liefern.

H. R. Bonde[1]) hat die Brenntemperatur verschiedener Mischungen mit Hilfe des elektrischen Pyrometers von Le Chatelier bestimmt. Rohmischungen mit 75% und mit 76% $CaCO_3$ zeigten bei 1300° noch ein graues Aussehen, bei 1350° wird der Klinker dunkelgrau, bei 1400° schwarz, bei 1450° beginnt das Schmelzen. Setzt man den $CaCO_3$gehalt um 3% herab, so beginnt das Schmelzen schon bei einer um etwa 50° niedrigeren Temperatur. Beim Vergleich dieser Laboratoriumsversuche mit den Verhältnissen der Praxis ist aber zu berücksichtigen, dass auch die Dauer des Brennens von wesentlichem Einfluss ist. Dies erklärt sich eben daraus, dass nur ein Teil der Masse zum Schmelzen kommt und dann der Austausch der Bestandteile durch Diffusion erfolgt. Bei Anwendung sehr hoher Temperaturen kann deshalb das Brennen abgekürzt werden und umgekehrt kann auch bei relativ niederer Temperatur noch ein gutes Produkt erhalten werden, wenn das Brennen dafür um so längere Zeit fortgesetzt wird. Es ist ein Vorzug der Seegerkegel, welche man in der Praxis gewöhnlich zur Kontrolle von Brennprozessen verwendet, dass sie diesem Einfluss der Brenndauer mit unterworfen sind. Daraus geht aber auch hervor, dass sich diese Seegerkegel zur genauen Bestimmung der Temperatur nicht eignen können.

Ist die beim Brennen angewendete Temperatur zu nieder, so erhält man einen Zement, welcher freies Calciumoxyd enthält und infolgedessen treibt. Campbell hat unter Benützung eines kleinen rotierenden Versuchsofens für verschiedene Rohmischungen die Temperatur bestimmt, auf welche mindestens erhitzt werden musste, um keinen treibenden Zement zu erhalten. Die gefundenen Temperaturen liegen zwischen

---

[1]) Bm. 1904. S. 116.

Digitized by Google

1550 und 1650°. Bei sehr langer Brenndauer hätten aber jedenfalls auch hier etwas weniger hohe Temperaturen genügt.

Die erforderliche Brenntemperatur lässt sich bei Laboratoriumsversuchen häufig nur schwer erreichen, weshalb verschiedene Forscher Schmelzmittel zu Hilfe nehmen. Dadurch wird jedoch der Wert der aus solchen Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen wesentlich beeinträchtigt.

Die Reaktionen, welche beim Brennen des Zements stattfinden, scheinen zuerst eine Wärmeabgabe, dann eine Wärmebindung zu bedingen. F. M. Meyer[1]) hat eine Zementrohmischung auf verschiedene Temperaturen erhitzt und die Lösungswärme bestimmt. Es ergaben sich:

Bei Seegerkegel	1	509	Kalorien,
„	4	435	„
„	7	446	„
„	10	484	„ .

Es hätte demnach zwischen Seegerkegel 7 und 10 eine Wärmebindung stattgefunden, was sich mit den auf anderem Weg erhaltenen Resultaten von W. Ostwald (s. u.) nicht wohl vereinigen lässt. Den Fortgang des Brennprozesses im Drehrohrofen hat Müller-Rüdersdorf[2]) studiert.

Die Höhe der Brenntemperatur, welche erforderlich ist, wird übrigens auch durch die Mahlfeinheit der Rohstoffe wesentlich beeinflusst. Nach Richardson[3]) lässt sich feinst gemahlenes Rohmaterial, wie es für Laboratoriumsversuche verwendet wird, bei einer ca. 100° tieferen Temperatur brennen, als die gröbere Handelsware.

Mit sehr stark gebrannten, bis zum Schmelzen erhitzten Zementen wurden in der Praxis vielfach schlechte Erfahrungen gemacht, weshalb auch jetzt noch bei Zementfachleuten vielfach die Ansicht herrscht, dass es einen „überbrannten“ oder „totgebrannten“ Zement gebe, wie es einen totgebrannten

[1]) P. 1895.
[2]) T. Z. 1903.
[3]) Bm. 1905. S. 27.

Digitized by Google

Gips gibt. So schrieb Michaëlis[1]) im Jahre 1867, „dass die Intensität des Brennens nicht gleichgültig ist, geht schon daraus hervor, dass zu stark gebrannter Zement mit Wasser gar nicht mehr bindet". Er nahm damals an, dass die Erhärtungsfähigkeit mit der Brenntemperatur bis zu einer gewissen von der Zusammensetzung der Mischung abhängigen Grenze wachse und von da an wieder abnehme. Weitere Untersuchungen, welche wir in erster Linie wieder Michaëlis verdanken, haben jedoch gezeigt, dass nicht die hohe Temperatur, sondern die hier gewöhnlich eintretende starke Verunreinigung durch Ofenasche die Erhärtungsfähigkeit vermindert. Wenigstens gilt dies für kalkreiche Mischungen. Nach Hewitt ist ein Totbrennen bei einem Zement „idealer" Zusammensetzung zwar unmöglich, in der Praxis dagegen möglich und Hauenschild[2]) empfiehlt geringe Mengen von Kalkstaub in den Ofen zu streuen, um dadurch die oberflächliche Verunreinigung der Klinker durch die kalkarme Asche unschädlich zu machen. Höglim hat totgebrannten Zement untersucht, welcher die Erhärtungsfähigkeit vollständig verloren hatte, er fand darin reichlich Melilithkristalle, welche im normalen kalkreichen Klinker ganz fehlen.

Dass man durch Schmelzen von Zementrohmasse ein vorzügliches Produkt erhalten kann, wenn nur keine Verunreinigung stattfindet, hat Michaëlis[3]) gezeigt. Erst bei einem Gehalt von 70,0% CaO machte sich Treiben bemerklich, dagegen wurde mit 69,0% CaO noch ein Zement erzielt, der „grossartig" erhärtete und die Kochprobe bestand. Michaëlis schliesst daraus, dass Portlandzement durch hohe und höchste Temperaturen nicht verdorben wird, sondern im Gegenteil verbessert werden könnte, wenn das nicht zu teuer wäre. Zum Schmelzen seiner Mischungen benützte Michaëlis das Knallgasgebläse, welches den grossen Vorteil bietet, dass

[1]) J. pr. Ch. 100.
[2]) T. Z. 1893 S. 292.
[3]) T. Z. 1892 S. 403, 1893 S. 124.

Digitized by Google

Verunreinigungen des Produkts ausgeschlossen sind. Anderseits konnten aber auf diese Weise nur sehr kleine Mengen geschmolzen werden. F. Meyer[1]) brachte Zementrohmischungen im elektrischen Ofen zum Schmelzen und erhielt Zemente, welche zwar durch Calciumkarbid verunreinigt waren, jedoch gut erhärteten. Dagegen gelangte Jex[2]) zu Schmelzen, welche kein erhärtendes Pulver gaben, wahrscheinlich wegen Verwendung kalkarmer Mischungen. Dieser Forscher nimmt an, dass sich beim Schmelzen nur Metasilikat bilde und nicht das (wie er glaubt) allein erhärtungsfähige Orthosilikat, dass somit geschmolzener Zement nicht mehr erhärten könne. Dass die Ansicht von Jex nicht zutreffend ist, geht u. a. aus den zahlreichen Versuchen hervor, welche ich mit Herrn Dr. K. Unger ausgeführt habe und durch welche wohl die Legende vom totgebrannten Zement endgültig beseitigt sein dürfte. Nachdem schon E. Grauer Zementrohmassen in grösserem Massstabe geschmolzen hatte, wobei er sich des für die Gewinnung von Calciumkarbid gebräuchlichen elektrischen Ofens bediente, haben wir diese Versuche auf seine Veranlassung fortgesetzt.

Als Wärmequelle diente bei unseren Versuchen ebenfalls der elektrische Lichtbogen. Dabei muss jedoch jede Berührung von Kohle mit dem zu schmelzenden Material ausgeschlossen sein, da sonst die Bildung von Calciumkarbid unvermeidlich ist. Man erreicht dies entweder durch Anwendung von Tiegeln aus geschmolzener Magnesia, oder einfacher dadurch, dass man die zu schmelzende Mischung selbst als Unterlage verwendet. Gesinterte Stücke, welche der Schmelze anhängen, lassen sich dann leicht mechanisch entfernen. Es wurden bei diesen Versuchen Zemente erhalten, welche gut und zum Teil auffallend rasch erhärteten, besonders wenn der Kalkgehalt einige Prozent höher war, als bei gewöhnlichen Handelszementen. Von der mikroskopischen und

[1]) P. 1901.
[2]) T. Z. 1900 S. 1856.

Digitized by Google

chemischen Untersuchung dieser Zemente wird weiter unten noch die Rede sein[1]).

Die chemische Zusammensetzung der Portlandzemente weist ziemlich beträchtliche Schwankungen auf. Immerhin sind dieselben nicht gross genug, um die Schlussfolgerung zu rechtfertigen, dass alle Gemenge von Kieselsäure, Eisenoxyd, Tonerde und Kalk, welche bei praktischen Hitzegraden hinreichend sintern, dicht werden und nicht zerfallen, sich zu Zementen eignen. Das Zerfallen rührt, wie im vorigen Kapitel ausgeführt wurde, von einem Gehalt der Klinker an Dicalciumsilikat her, sehr kalkarme Mischungen, etwa dem Kalkgehalt des Monocalciumsilikats entsprechend, geben kein zerrieselndes Produkt, eignen sich aber trotzdem nicht zu Zementen.

Neben den wesentlichen Bestandteilen des Portlandzements, Kalk, Kieselsäure und Tonerde enthalten die Handelszemente fast stets noch wechselnde Mengen von Eisenoxyd, Magnesia, Alkalien und schwefelsauren Salzen, ausserdem schon nach kurzem Lagern Kohlensäure und Wasser, die aus der Luft aufgenommen werden und die man bei der Analyse gemeinsam als „Glühverlust" bestimmt[2]). Ausserdem ergibt die Analyse der Handelszemente gewöhnlich geringe Mengen eines „unaufgeschlossenen Rückstandes", der aus Ton besteht. Im folgenden seien die Grenzwerte für deutsche[3]) und französische[4]) Portlandzemente angeführt:

---

[1]) Eine genaue Beschreibung der verwendeten Versuchsöfen findet sich in: K. Unger. Die Entwicklung der Zementforschung nebst neuen Versuchen auf diesem Gebiet. Diss. Stuttgart 1903. Verlag von K. Wittwer.

[2]) Der Glühverlust des Romanzements ist schon nach kurzem Lagern wesentlich grösser, als der des Portlandzements, so dass hier ein einfaches Unterscheidungsmerkmal vorliegt.

[3]) Mitteilungen aus den K. techn. Versuchsanstalten zu Berlin. 1883 S. 38; 1888 S. 91. B. u. Sch. S. 11.

[4]) E. Candlot. Etude pratique sur le Ciment portland (Paris 1896). B. u. Sch. S. 11.

Digitized by Google

	Deutsche Portlandzemente	Französische Portlandzemente
CaO	58,22—65,59 %[1])	58—67 %
SiO_2	19,80—26,45 „	20—26 „
Fe_2O_3	2,19—4,47 „	2—6 „
Al_2O_3	4,16—9,45 „	5—10 „
MgO	0—2,89 „	0,5—3 „
$KrO + Na_2O$ . .	0,19—2,83 „	
SO_3	0,19—2,19 „	0,5—2 „
Glühverlust . . .	0,26—2,67 „	
Unaufgeschlossener Rückstand . . .	0,12—2,38 „	

Innerhalb dieser Grenzen wird man also stets einen brauchbaren Zement erhalten, vorausgesetzt, dass die Rohstoffe genügend gemischt und gebrannt werden.

Michaëlis hat aus verschiedenen Analysen guter Zemente die Mittelwerte berechnet, er findet:

	%	Äquivalente
CaO	59,52	2,1257
SiO_2	23,96	0,7987
Al_2O_3	7,30	0,1423
Fe_2O_3	3,31	0,0414

Von diesem Idealzement ausgehend versuchte er die Grenzwerte der Zusammensetzung zu ermitteln, indem er den Kalkgehalt der Mischung einerseits erhöhte, anderseits erniedrigte. Es ergab sich, dass auf 100 Äquivalente $SiO_2 + R_2O_3$[2]) mindestens 216 Äquivalente CaO kommen müssen, bei niedrigerem Kalkgehalt trat Zerrieseln ein, anderseits durften auf 100 $SiO_2 + R_2O_3$ höchstens 240 CaO kommen, sonst wurden

---

[1]) Neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass hochkalkige Zemente (ausreichendes Brennen vorausgesetzt) besonders hohe Festigkeiten ergeben (P. 1905). Die obere Grenze des Kalkgehalts würde zweifellos noch erhöht werden, wenn in dieser Tabelle auch Analysen der letzten Jahre berücksichtigt wären.

[2]) R_2O_3 bedeutet hier und im folgenden $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

Digitized by Google

treibende Zemente erhalten. War die Mischung der Rohstoffe keine sehr innige, so trat schon Treiben ein bevor diese obere Grenze erreicht war. Dieselbe erscheint allerdings nach neueren Untersuchungen zu nieder, was sich wohl daraus erklärt, dass Michaëlis bei seinen Versuchsbrennungen keine sehr hohen Temperaturen zur Verfügung standen. Auch hat die Beobachtung von Michaëlis, dass sich die kalkreichen Zemente als langsamer bindend erwiesen, keine allgemeine Gültigkeit. Dass in letzter Zeit kalkreichere Zemente hergestellt werden, zeigen die Mittelwerte der Jahre 1903 und 1904 aus den im Laboratorium des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten untersuchten Zementen:

	1903	1904
SiO_2	22,20 %	22,47 %
Al_2O_3	7,39 „	7,74 „
Fe_2O_3	3,00 „	2,64 „
CaO	63,14 „	63,06 „
MgO	1,64 „	1,63 „
SO_3	1.66 „	1,76 „

Auch Le Chatelier[1]) hat — mehr von theoretischen Erwägungen ausgehend — Grenzwerte für die Zusammensetzung des Portlandzements aufgestellt, welche später noch von Newberry und anderen vervollständigt worden sind. Durch seine Studien an Calciumsilikaten war Le Chatelier zur Überzeugung gekommen, dass die obere Grenze des Kalkgehalts durch das Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat gegeben sei. Einen Beweis für seine Annahme, dass Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat getrennt im Zement vorhanden seien, hat er aber nicht erbracht.

Die obere Grenze des Kalkgehalts in Äquivalenten wäre nach Le Chatelier gegeben durch die Formel:

$$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 3.$$

[1]) Mortiers hydrauliques. S. 76.

Digitized by Google

Auch wenn man sich den Erwägungen Le Chateliers anschliesst, kann man im Zweifel sein, ob das Magnesiumoxyd hier dem Kalk zugezählt werden darf, da ja ein Trimagnesiumsilikat nicht bekannt ist. Ebenso erscheint es zweifelhaft, ob das Eisenoxyd ausser Berechnung bleiben oder der Kieselsäure Tonerde zugezählt werden soll. Le Chatelier glaubte anfangs, das Eisenoxyd bei der Berechnung weglassen zu müssen, da die Ferrite treiben und deshalb kein Calciumferrit entstehen soll. Ein Versuch von Michaëlis zeigte jedoch, dass bei genügend starkem Erhitzen selbst dann kein treibendes Produkt erhalten wird, wenn die vorhandene Menge von Calciumoxyd zur Bildung von Tricalciumsilikat, -aluminat und -ferrit ausreicht. Eine Rohmischung folgender Zusammensetzung: CaO 69,42%, SiO_2 20,78%, Al_2O_3 5,83%, Fe_2O_3 2,71% entsprechend der Formel $3\,CaO.SiO_2 + x\,[3\,CaO.Al_2O_3(Fe_2O_3)]$ wurde nämlich im Knallgasgebläse zum Schmelzen erhitzt und ergab einen volumbeständigen Zement. Bei weiterer Erhöhung des Kalkgehalts trat Treiben ein[1]). Dieser Versuch von Michaëlis dürfte es unwahrscheinlich machen, dass überhaupt freies Tricalciumferrit im Zement enthalten ist und ebensowenig wohl Tricalciumaluminat, da auch dieses nach Schott u. a. stark treibt. Eher kann man das Vorhandensein von Doppelsalzen oder komplexen Salzen aus Tricalciumsilikat und einem Calciumaluminat oder -ferrit annehmen, wofür auch noch andere Gründe sprechen, wie wir weiter unten sehen werden.

Bei niederem Kalkgehalt nimmt auch Le Chatelier die Existenz eines Silikoaluminats an, das jedoch kein Hydraulit sein soll. Durch die Bildung dieses Silikoaluminats, sowie grösserer Mengen von Dicalciumsilikat (zerrieseln!) wäre dann die untere Grenze des Kalkgehalts gegeben. Die Formel des Silikoaluminats kennt Le Chatelier nicht, er nimmt jedoch

[1]) F. Meyer (P. 1897) gibt an, einen volumbeständigen Zement mit sogar 76—80% CaO durch Schmelzen im elektrischen Lichtbogen erhalten zu haben. Versuche des Verfassers stehen mit dieser Angabe im Widerspruch.

Digitized by Google

an, dass es mindestens ebenso kalkreich ist, wie das basischste unter den bekannten, der Gehlenit $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot Al_2O_3$. Er kommt so für die untere Grenze des Kalkgehalts zu der Formel:

$$\frac{CaO + MgO}{2\,SiO_2 - (Al_2O_3 + Fe_2O_3)} = 3.$$

Auch bei dieser Formel kann man im Zweifel sein, ob die Magnesia dem Kalk, das Eisenoxyd der Tonerde zugezählt werden darf und es ist hierüber wiederholt diskutiert worden. Die ganze Formel hat aber nur geringen Wert, da sie nicht, wie diejenige für die obere Grenze des Kalkgehalts durch praktische Versuche gestützt ist. In der Tat hat sich ergeben, dass diese Grenze zu tief angegeben ist, da auch schon kalkreichere Produkte zerrieseln.

Um die Grenzwerte von Le Chatelier zu verbessern, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, so von A. Meyer[1]) und von Ludwig[2]), sie kommen zu den Formeln: $x\,(3\,CaO \cdot SiO_2) + y\,(SiO_2 \cdot R_2O_3 \cdot 6\,CaO)$ für die obere Grenze des Kalkgehalts und $x\,(3\,CaO \cdot SiO_2) + y\,(SiO_2 \cdot R_2O_3 \cdot CaO)$ für die untere Grenze des Kalkgehalts, wobei sie annehmen, dass das Tricalciumsilikat tatsächlich im Zement vorhanden ist und daneben eine glasige Masse von schwankender Zusammensetzung entsprechend dem zweiten Teil der Formel.

Übrigens wird auch die obere Grenze für den Kalkgehalt des Portlandzements in der Praxis niemals erreicht, denn man wird dabei immer treibende Zemente erhalten, wenn nicht die Mischung der Rohstoffe eine äusserst innige ist und das Brennen bei sehr hoher Temperatur vorgenommen wird, so dass alles Calciumoxyd in Reaktion treten kann. Dies würde aber die Produktion zu sehr verteuern. Nach Newberry ist die obere, in der Praxis erreichbare Formel für den Kalkgehalt $3\,CaO \cdot SiO_2 + x\,(2\,CaO \cdot Al_2O_3)$[3]).

---

[1]) T. Z. 1901. S. 1242.

[2]) T. Z. 1901. S. 2084.

[3]) Mit der Aufstellung derartiger Formeln soll natürlich nicht gesagt sein, dass der Zement die entsprechenden Verbindungen enthalten müsse.

Digitized by Google

Statt Äquivalenten wird häufig auch das Gewichtsverhältnis zwischen dem Calciumoxydgehalt eines Zements und seinem Gehalt an sauren Bestandteilen: Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd angegeben. Dividiert man den Prozentgehalt eines Zements an CaO (wozu manchmal noch der Gehalt an MgO, Na_2O und K_2O addiert wird) durch denjenigen an $SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$, so erhält man seinen „hydraulischen Modul". Derselbe soll nach der Definition des Portlandzements (s. S. 6) nicht unter 1,7 betragen, gewöhnlich liegt er zwischen 1,8 und 2,2, geht aber eventuell bis 2,4. Die russischen Normen für Zementlieferung verlangen einen hydraulischen Modul von 1,7 bis 2,2[1]). Die sauren Bestandteile des Portlandzements werden auch als „Hydraulefaktoren" bezeichnet, weil sie dem Kalk die Eigenschaft verleihen, unter Wasser zu erhärten. Der hydraulische Modul gibt also das Gewichtsverhältnis zwischen Kalk und Hydraulefaktoren.

Die chemische Analyse des Portlandzements sagt uns noch nichts darüber, in welchen Verbindungen die einzelnen Elemente vorhanden sind, welchen Verbindungen die Fähigkeit zukommt, unter Wasser zu erhärten; um die Frage nach der Konstitution des Portlandzements zu lösen, müssen deshalb besondere Untersuchungsmethoden herangezogen werden. Die chemischen Methoden, welche hier zur Anwendung gekommen sind, haben sämtliche versagt, besseren Erfolg hatten physikalisch-chemische Methoden, die wertvollsten Resultate lieferte aber die petrographische Untersuchung der Zementklinker.

Es stehen sich zwei Hauptgruppen von Theorien gegenüber: die eine derselben nimmt an, dass beim Brennen nur ein Teil des Kalks chemisch gebunden wird (unter Bildung von Mono- oder Dicalciumsilikat), die andere, dass sämtlicher Kalk chemisch gebunden wird. Der Streit zwischen diesen

[1]) T. Z. 1902. S. 981.

Digitized by Google

beiden Theorien ist noch nicht abgeschlossen, er hängt zusammen mit dem Streit um das Tricalciumsilikat. Diejenigen Forscher, welche die Existenz des Tricalciumsilikats leugnen, und der Ansicht sind, dass kein basischeres Silikat existiere als das Dicalciumsilikat, nehmen alle auch das Vorhandensein grösserer Mengen von freiem Kalk im Portlandzement an. „Man mag rechnen, wie man will", sagt Zulkowsky[1]), „es bleibt immer ein Kalkrest übrig, den man nicht unterzubringen weiss, es wäre denn, dass man allen Grundsätzen zum Trotz die Kieselsäure als sechswertig annehmen wollte, was bekanntlich ohne Bedenken von den Zementspezialisten geschieht."

Um die Anwesenheit oder Abwesenheit des freien Kalks im Zementklinker zu beweisen, sind nun sehr zahlreiche Versuche auf chemischem Weg unternommen worden, deren Beweiskraft aber sehr anfechtbar ist, so dass jeder Forscher ruhig bei der einmal angenommenen Meinung bleiben konnte. Die verschiedenen Methoden, ihre Ergebnisse und die daraus gezogenen Schlussfolgerungen sollen im folgenden kurz nebeneinandergestellt werden[2]).

Schon Berthier, später Rivot u. a. versuchten den im Zement vermuteten freien Kalk mit Wasser auszuziehen, in der Annahme, dass die Calciumsilikate in Wasser praktisch unlöslich seien. Diese längst widerlegte Meinung findet man auch heute noch in den Lehrbüchern der Chemie[3]). Schon Rivot hatte allerdings Zweifel an der Genauigkeit der Methode: „Man ist nie sicher, das gesamte Calciumoxyd in Lösung zu bringen, da es vom Ton und den Silikaten durch eine beträchtliche Adhäsionskraft festgehalten wird, und da es anderseits beinahe sicher ist, dass eine sehr grosse Wassermenge einen gewissen Teil des mit der Tonerde, vielleicht sogar des mit der Kieselsäure verbundenen Kalks auflösen kann."

---

[1]) Zur Erhärtungstheorie d. hydraul. Bindemittel. Berlin 1901. S. 86.

[2]) Die älteren Theorien, welche schon im historischen Teil Berücksichtigung fanden, sind hier weggelassen.

[3]) Vgl. Ostwald. Grundlinien der anorganischen Chemie. S. 429.

Digitized by Google

Immerhin glaubt er, dass sich annähernd richtige Resultate erhalten lassen. Erst genauere Untersuchungen, wie sie besonders von Michaëlis und in neuester Zeit von Kanter angestellt worden sind, haben gezeigt, dass alle Calciumsilikate von Wasser zersetzt werden, wobei — wie auch theoretisch zu erwarten ist — nicht nur Kalk, sondern auch Kieselsäure in Lösung geht. Damit ist die Verwendung von Wasser oder von wässerigen Lösungen zur Bestimmung des freien Kalks[1]) ausgeschlossen. Man könnte höchstens noch an Lösungen denken, welche eines von den Jonen enthalten, die bei der Hydrolyse der Calciumsilikate entstehen, z. B. Kalkwasser. Aber auch durch alkoholische Lösungen, welche von zahlreichen Forschern angewendet worden sind, werden nach Jordis und Kanter[2]) die Silikate zersetzt. Es ist die Anwendung alkoholischer Lösungen von Chlorwasserstoff, Jod, Ammonsalzen, Magnesiumnitrat und Aluminiumchlorid; zur qualitativen Bestimmung des freien Kalks auch von Phenolphtaleïn in absolutem Alkohol oder anderen wasserfreien Lösungsmitteln versucht worden.

So verwendete Zulkowsky eine Lösung von Magnesiumnitrat in absolutem Alkohol, kam aber selbst zur Überzeugung, dass diese Methode keine brauchbaren Werte ergibt und dass der Nachweis des freien Kalks schwerlich jemals gelingen wird, da sich die hochbasischen Hydraulite schon zufolge ihrer Konstitution gerade so wie freier Kalk verhalten dürften. Da es aber Zulkowsky für unmöglich hält, dass ein noch stärker basisches Silikat existieren könne, als das Dicalciumsilikat, so nimmt er trotzdem das Vorhandensein grösserer Mengen von freiem Calciumoxyd im Zement an. Dieses Calciumoxyd soll in totgebranntem Zustande vorliegen. Der totgebrannte Kalk spielt nun in der Zementliteratur eine be-

[1]) Eine Zusammenstellung der Reagentien, welche bis jetzt zu diesem Zweck anzuwenden versucht worden sind, findet sich bei Jordis und Kanter. Z. f. angew. Ch. 1903. H. 20. u. 21.

[2]) L. c.

Digitized by Google

deutende Rolle, da das „Totbrennen“ immer die Erklärung dafür abgeben muss, dass dieser Kalk sich mit Wasser nicht mehr erhitzt. Reines Calciumoxyd, im elektrischen Ofen geschmolzen, reagiert allerdings mit Wasser nur langsam, was sich durch seine dichtere Beschaffenheit, durch die geringere Ausdehnung der mit dem Wasser in Berührung stehenden Fläche erklären lässt. Bei den in der Technik zur Anwendung kommenden Temperaturen lässt sich aber reines Calciumoxyd überhaupt nicht totbrennen. Allerdings können nun bei homogener Beimengung von Fremdstoffen (s. S. 33) totgebrannte Kalke schon bei Temperaturen entstehen, wie sie in der Praxis der Zementfabrikation angewendet werden. Nach Zulkowsky wäre also der Portlandzement einer Hochofenschlacke zu vergleichen, sein wesentlicher, die Erhärtung bedingender Bestandteil wäre Dicalciumsilikat (vgl. S. 53). Der daneben noch vorhandene freie Kalk soll zwar nicht durchaus nötig sein, aber die Bestimmung haben, die Erhärtung, beziehungsweise die Quellung zu unterstützen. Nun kann man ja aber auch die Erhärtung eines Schlackenmehls unterstützen, indem man demselben Kalkhydrat zufügt. Ein solcher Mörtel müsste, die Richtigkeit der Theorie von Zulkowsky vorausgesetzt, dem Portlandzement eigentlich überlegen sein, da hier keine Gefahr des Treibens vorliegt.

Erdmenger[1]) vergleicht den Portlandzement mit dem Glas, er hält denselben für eine feste Lösung und nimmt wie Zulkowsky an, dass derselbe viel freien Kalk im totgebrannten Zustand enthalte. Er gibt jedoch die Möglichkeit zu, dass dieser Kalk auch lose gebunden sein könne und vielleicht erst durch Wasser die Verbindung gelöst werde. Auch F. Meyer[2]) nimmt an, der Klinker sei ein Glas, das möglichst viel Calciumoxyd gelöst enthalte, dessen Eigenschaften aber durch den Brennprozess so verändert werden,

[1]) T. Z. 1880.
[2]) P. 1901.

Digitized by Google

dass man es nicht als freien Kalk im gewöhnlichen Sinn betrachten könne. Sehr eigentümlich drückt sich Mertz[1]) aus: Nach ihm besteht der Zement aus Kalk, der von gesintertem Ton umhüllt ist. „Jedes physikalische Atom der Masse besteht aus einem Korn von Ätzkalk mit einer Hülle von aufgeschlossenem Ton. Diese dünnen Hüllen, welche den Ätzkalk umschliessen, sind als eine sehr lockere chemische Verbindung zu betrachten." Diese Anschauung erinnert etwas an die Theorie von Pettenkofer (s. S. 17). Wormser[2]) verreibt scharf getrockneten Zement mit Salmiak, durch den dabei auftretenden Ammoniakgeruch glaubt er die Anwesenheit von freiem Kalk bewiesen zu haben. Er kocht dann mit absolutem Alkohol, wobei das gebildete Chlorcalcium in Lösung geht. Er findet so 20% „freies" Calciumoxyd. Hart[3]), welcher den freien Kalk für den wichtigsten Bestandteil des Klinkers hält, versucht denselben mit alkoholischer Jodlösung auszuziehen; auch Jex[4]) glaubt an das Vorhandensein von freiem Kalk. Löbell[5]) hat diesen freien Kalk nach verschiedenen Methoden zu bestimmen gesucht und findet zwischen 11 und 26%. Diese grosse Differenz spricht allein schon für die Unbrauchbarkeit der Methoden. Rohland[6]) nimmt an, dass beim Brennen das Calciumoxyd sich in den übrigen Bestandteilen löst und dass nur dann Treiben eintreten kann, wenn ein Teil des Calciumoxyds weder gelöst, noch chemisch gebunden ist. Er glaubt, das Vorhandensein des freien Kalks dadurch wahrscheinlich machen zu können, dass durch Zusatz gewisser Salze die Hydratation des Calciumoxyds in derselben Weise beschleunigt bezw. verzögert wird, wie diejenige des

---

[1]) P. 1881.
[2]) T. Z. 1900. S. 1027, 1636.
[3]) T. Z. 1900. S. 188 und 1674.
[4]) T. Z. 1900. S. 1886.
[5]) P. 1901.
[6]) Der Portlandzement vom physikalisch-chemischen Standpunkt. Leipzig 1903.

Digitized by Google

Calciumoxyds. Rebuffat[1]) macht dagegen geltend, dass es sonderbar wäre, wenn die kalkreichen Silikate und Aluminate des Portlandzements sich in dieser Beziehung anders verhalten würden, als das Calciumoxyd. Rohland führt allerdings an, Calciumoxyd und Gips, zwei „chemisch sich so nahestehende Stoffe", durch dieselben Katalysatoren in verschiedener Weise beeinflusst werden und deshalb auch zwischen Calciumoxyd und Portlandzement keine Übereinstimmung zu erwarten sei, wenn man nicht das Vorhandensein von freiem Kalk in letzterem annehme. Aber der Gips dürfte doch dem Calciumoxyd viel weniger nahestehen, als die Salze der schwachen Kieselsäure, welche hier hydrolytisch gespalten werden.

Zum qualitativen Nachweis des freien Calciumoxyds wurde wiederholt eine Lösung von Phenolphtalëin in absolutem Alkohol vorgeschlagen, so von W. Richter[2]), der bei normalen Zementen keine alkalische Reaktion erhielt und damit die Abwesenheit von freiem Calciumoxyd und von Calciumaluminaten (vgl. S. 35) nachgewiesen zu haben glaubte und von A. Baikoff[3]). Andere[4]) bestreiten dagegen, dass Phenolphtalëin oder eines der anderen Reagentien auf Hydroxylion bei Abwesenheit von Wasser zum Nachweis von Calciumoxyd dienen könne, während bei Anwesenheit von Wasser die Möglichkeit der Zersetzung von Silikaten gegeben sei. Alle Methoden zur Bestimmung des freien Calciumoxyds auf chemischem Wege sind anfechtbar, jede ergibt wieder ein anderes Resultat, es lässt sich also auf diese Weise überhaupt nicht sicher entscheiden, ob der Zement freies Calciumoxyd enthält oder nicht. An eine quantitative Bestimmung[5]) ist noch weniger zu denken.

---

[1]) Bm. 1901. H. 12 u. 13.

[2]) T. Z. 1903. S. 1863, 1905 S. 422.

[3]) T. Z. 1904. Nr. 149.

[4]) Z. B. Fehlert T. Z. 1905. S. 17.

[5]) W. Richter T. Z. 1905. S. 422 versucht dieselbe mit Hilfe einer alkoholischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure.

Digitized by Google

In einer seiner ersten Arbeiten hat W. Ostwald[1]) versucht, dieses Problem durch thermochemische Untersuchungen zu lösen. Er fand, dass die nach dem Anmachen des Zements mit Wasser eintretende Wärmeentwicklung anfangs sehr schnell verläuft, so dass nach sechs Stunden mehr als die Hälfte der gesamten Wärme freigeworden ist. Dann wird die Wärmeentwicklung immer langsamer, bis am fünften, sechsten und siebten Tag wieder eine auffallende Vermehrung eintritt, es beginnt also hier wohl ein neuer Abschnitt des Erhärtungsprozesses. Es wurde nun die Hydratationswärme von fünf verschiedenen Zementen untersucht und in allen Fällen geringer gefunden, als sie sein müsste, wenn man das Calciumoxyd als frei annehmen würde. Damit ist nun natürlich nicht bewiesen, dass alles Calciumoxyd in gebundener Form vorliegt, aber es geht doch aus diesen Versuchen hervor, dass beim Brennen zwischen Kalk und Ton eine chemische Reaktion unter Wärmeentwicklung (vgl. dag. S. 73) stattfindet. Damit waren die physikalischen Theorien der Zementbildung, wie sie von Pettenkofer u. a. aufgestellt worden sind, widerlegt. Gegenüber dem Einwand, dass während des Erstarrens chemische Prozesse stattfinden könnten, welchen die beobachtete Differenz in den Hydratationswärmen zuzuschreiben wäre, bemerkt Ostwald, dass solche Prozesse sämtlich Wärme entwickeln, also die Differenz höchstens verkleinern könnten.

Sämtliche fünf untersuchten Zemente waren kalkreich. Je höher der Kalkgehalt, desto geringer war die Differenz zwischen der beobachteten Hydratationswärme und derjenigen, welche man durch Rechnung findet, wenn angenommen wird, sämtliches Calciumoxyd sei in freiem Zustand vorhanden. Ein Zement mit 60,52% CaO (3,02% MgO, 1,02% Alkalien) hatte eine „Erstarrungswärme“ von 42,3 Kal., während die Hydratationswärme des darin enthaltenen Calciumoxyds 155,4 Kal. betragen würde (berechnet unter Zugrundlegung der von

[1]) W. Ostwald u. R. Blanck J. 1883. Rigaische Industriezeitung 1883.

Digitized by Google

Berthelot gefundenen Hydratationswärme von 268 Kal. für 1 g CaO). Der kalkreichste von den untersuchten Zementen mit 72,1% CaO (3,27% MgO + 0,85% Alkalien), welcher eine Bindezeit von nur 1 1/2 Minuten hatte, ergab: Erstarrungswärme 70,2 Kal., berechnete Hydratationswärme für die entsprechende Menge Calciumoxyd 168,8 Kal. Man sieht, dass hier die beiden Werte viel weniger voneinander abweichen. Dadurch wird es wahrscheinlich, dass dieser zweite Zement freies Calciumoxyd enthielt. Leider findet sich keine Angabe darüber, ob derselbe volumbeständig war. Jedenfalls ist sein Kalkgehalt höher, als er nach den Grenzwerten von Le Chatelier und Michaëlis sein dürfte.

F. Hart[1]) hat später ähnliche thermochemische Untersuchungen ausgeführt, aber wie es scheint nicht mit derselben Exaktheit, wie Ostwald. Er glaubt, aus der Hydratationswärme des Zementklinkers, des hydratisierten und des entwässerten Zements schliessen zu dürfen, dass im Portlandzement eine bedeutende Menge freien Ätzkalks vorhanden sei. Sonst liegen in dieser Richtung noch keine Versuche vor, es wäre interessant, auch das thermochemische Verhalten reiner, d. h. nur aus CaO, SiO_2 und Al_2O_3 bestehender Zemente verschiedener Zusammensetzung, sowie dasjenige des Tricalciumsilikats kennen zu lernen.

Derartige Untersuchungen haben natürlich nur wissenschaftlichen Wert, für die praktische Zementprüfung sind dieselben zu umständlich. Da leider auch die chemische Untersuchung nicht ausreicht, um die Qualität eines Zements zu bestimmen, so ist man noch auf die mechanischen Prüfungsmethoden angewiesen. Dabei ist es sehr misslich, dass die höchste Festigkeit eines Zements erst nach sehr langer Zeit erreicht wird, während doch die Versuche in kurzer Zeit abgeschlossen sein sollen. Diese Versuche ergeben also, wie sich Le Chatelier ausdrückt, nur die Tangente in der

[1]) T. Z. 1902. S. 325.

Digitized by Google

Nähe des Anfangspunkts einer Kurve, deren Asymptote im Unendlichen man kennen möchte. Zur Beseitigung dieses Übelstands sind schon verschiedene Vorschläge aufgetaucht, so die Anwendung der „Kochprobe", das Erhitzen von Probekörpern mit Dampf unter Druck, das Erhitzen auf 700° an der Luft etc. Alle diese Methoden, von denen im folgenden Kapitel noch die Rede sein wird, haben den Zweck, etwa vorhandene Fehler des Materials, welche unter normalen Verhältnissen erst nach langer Zeit bemerklich werden, möglichst rasch sichtbar zu machen. Neue Aufschlüsse über die Konstitution des Portlandzements haben derartige Versuche aber nicht gebracht.

Dagegen erwies sich die mikroskopische Untersuchung des Zementklinkers als ausserordentlich wertvoll, die dabei erhaltenen Resultate sollen deshalb hier ausführlich besprochen werden. A. Winkler[1]) hat als erster Dünnschliffe von Zementklinkern mikroskopisch untersucht. Eingehend beschäftigte sich mit demselben Gegenstand Le Chatelier[2]) und nach ihm Törnebohm[3]). Die Arbeiten Törnebohms erhalten dadurch besonderen Wert, dass sie ganz unabhängig von denjenigen Le Chateliers und mit Portlandzementen ganz anderer Provenienz vorgenommen wurden. Trotzdem stimmen die Beobachtungen beider Forscher sehr gut überein, wenn auch die Deutung derselben verschieden ist. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet verdanken wir Erdmenger[4]) und Hauenschild[5]). Aus allen Untersuchungen ging in erster Linie hervor, dass der Zementklinker nicht, wie früher vielfach angenommen war, eine im wesentlichen homogene Masse bildet, sondern stets verschiedene, unter dem Mikroskop leicht

---

[1]) J. pr. Ch. 67. (1856) S. 444.
[2]) Mortiers hydrauliques. S. 64 u. f.
[3]) Die Petrographie des Portlandzements. Stockholm 1897.
[4]) T. Z. 1880. Nr. 40.
[5]) T. Z. 1895. S. 239.

Digitized by Google

voneinander unterscheidbare Bestandteile enthält. Diese Tatsache wird bis in die neueste Zeit häufig zu wenig beachtet, so finden wir z. B. bei Büsing und Schumann die Angabe, Portlandzement sei ein „in seiner Masse gleichartiger Mörtelstoff". Als Stoff im chemischen Sinne darf man den Portlandzement überhaupt nicht bezeichnen, ebensowenig, wie ein aus einem Gemenge verschiedener Mineralien bestehendes Gestein als Stoff bezeichnet werden kann.

Im Portlandzement liegen nicht einfache chemische Verbindungen, sondern Mischungen solcher vor. Der Klinker bildet ein künstliches Gestein, das nach den in der Petrographie seit langer Zeit üblichen Methoden untersucht werden kann. Bei Produkten, welche nicht bis zur Sinterung gebrannt werden, wie Romanzementen, versagt diese Untersuchungsmethode, da hier keine Kristalle auftreten.

Bei der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen aus Zementklinkern beobachteten Le Chatelier und Törnebohm übereinstimmend vier verschiedene Arten von Kristallen und ausserdem eine amorphe Schmelze. Wir bezeichnen die Kristalle mit den von Törnebohm vorgeschlagenen Namen: Alit, Belit, Celit und Felit.

Der **Alit** ist weitaus das wichtigste unter den Klinkermineralien, nicht nur weil er am häufigsten vorkommt, sondern besonders, weil er allein von Wasser so stark angegriffen wird, dass man ihm eine wesentliche Rolle bei der Erhärtung des Zements zuschreiben kann. Er bildet farblose Kristalle mit starkem Lichtbrechungsvermögen und sehr schwacher Doppelbrechung. Man beobachtet teils breit leistenförmige, teils sechsseitige Schnitte. Erstere zeigen die stärkere Doppelbrechung und löschen stets parallel aus. Die sechsseitigen Schnitte sind mitunter fast isotrop. Trotzdem ist der Alit nicht hexagonal, sondern rhombisch, wenn auch mit hexagonalem Habitus. Die leistenförmigen Schnitte zeigen häufig Risse parallel der Längsrichtung, das Mineral dürfte demnach einen ziemlich deutlichen Spaltungsdurchgang besitzen.

Digitized by Google

Um die chemische Zusammensetzung des Alits zu ermitteln, wurden sowohl von Le Chatelier, als von Törnebohm verschiedene Versuche gemacht. Da das Mineral im gewöhnlichen Zement stets mit den übrigen Klinkermineralien vermengt vorliegt, suchte Le Chatelier einen an Eisenoxyd möglichst armen Klinker. Einen solchen, der zugleich auch sehr wenig Tonerde enthielt, fand er in den sogenannten Grappiers (s. S. 55). Diese Knollen, welche beim Ablöschen hydraulischer Kalke zurückbleiben, geben durch einfaches Mahlen ein dem Portlandzement sehr ähnliches Produkt. Die mikroskopische und chemische Untersuchung der Knollen ergab, dass dieselben neben Zementknollen (grappiers de ciments) noch Calciumkarbonat, Calciumoxyd, Calciumhydroxyd und Monocalciumsilikatkristalle enthalten. Die Zementknollen sind hart, haben körnigen Bruch und grüne oder graue Farbe. Die Untersuchung eines Dünnschliffs zeigte Alitkristalle, die fast ohne Zwischenraum aneinander gelagert sind. Nur sehr geringe Mengen einer gefärbten Schmelze sind ausserdem noch vorhanden. Die Analyse dieser Zementknollen muss demnach ungefähr die Zusammensetzung des Alits ergeben. Le Chatelier untersuchte verschiedene dieser Zementknollen und fand:

	CaO	SiO_2	Al_2O_3	F_2O_3	MgO, SO_3 etc.
Graue Zementknollen von Paviers	66%	26,0%	3,0%	1,2%	1,0%
„ „ „ Teil	66 „	26,0 „	3,5 „	0,8 „	1,0 „
Grüne „ „ „	69 „	24,0 „	2,7 „	0,3 „	1,0 „
„ „ „ Senouches	68 „	25,5 „	3,6 „	0,7 „	1,3 „ .

Auf ein Äquivalent SiO_2 kommen bei den vier untersuchten Produkten 2,75; 2,75; 3,08; 2,85 Äquivalente CaO. Le Chatelier neigt zu der Annahme, dass im Alit Tricalciumsilikat vorliege, dass somit Tonerde, Eisenoxyd etc. nur als Verunreinigungen zu betrachten wären. Das Tricalciumsilikat würde erfordern 73,55% CaO und 26,45% SiO_2. Die Versuche zur Synthese des Tricalciumsilikats haben zwar die Annahme Le Chateliers nicht bewiesen, stehen aber auch nicht mit derselben im Widerspruch.

Digitized by Google

Auf anderem Weg versuchte Törnebohm die Zusammensetzung des Alits zu ermitteln. Schon Le Chatelier hatte versucht, eine Trennung der verschiedenen Klinkermineralien mit Kaliumquecksilberjodid durch Schlämmen mit Quecksilberchloridlösung zu bewirken, aber ohne Erfolg. Die Separierungsmethoden, unter Verwendung schwerer Flüssigkeiten, waren aber inzwischen bedeutend vervollkommnet und für petrographische Untersuchungen mit Erfolg verwendet worden. Törnebohm hoffte deshalb, auf diesem Wege den Alit isolieren zu können. Da wässerige Lösungen schon wegen ihrer Einwirkung auf den Zement nicht geeignet erscheinen, verwendete er Methylenjodid. Die Trennung soll sich zwar in befriedigender Weise vollzogen haben, doch geht aus den spezielleren Angaben hervor, dass dieselbe keineswegs vollständig gelungen ist. Der fein gepulverte Zement wurde zuerst mit Terpentinöl geschlämmt, um nur Material von einer bestimmten Korngrösse zu erhalten, dann mit Benzol ausgewaschen und in den Separierungsapparat gebracht. Bei einer Korngrösse von 0,01 bis 0,02 mm und unter Anwendung des Wülfingschen Apparats gelang die Separierung verhältnismässig am besten.

Zwei der besten, bei der Trennung erhaltenen Produkte, das erste aus gewöhnlichem Zement, das zweite aus einer Versuchsbrennung mit kalkreicher Rohmischung, ergaben bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	I	II
SiO_2	20,33 %	20,33 %
Fe_2O_3	3,80 „	3,65 „
Al_2O_3	8,67 „	7,19 „
CaO	62,33 „	63,65 „
MgO	2,48 „	2,62 „
Na_2O	0,85 „	0,80 „
K_2O	1,20 „	1,04 „
	99,66 %	99,28 %

Die mikroskopische Untersuchung des zweiten Zements vor der Trennung hatte gezeigt, dass derselbe fast aus-

Digitized by Google

schliesslich Alit- und Celitkristalle (s. u.) enthielt. Törnebohm nimmt deshalb an, dass das geschlämmte Material in beiden Fällen im wesentlichen nur durch Celit verunreinigt ist. Wieviel Celit noch beigemischt ist, vermag Törnebohm nicht anzugeben. Nimmt man an, dass sämtliche Tonerde und sämtliches Eisenoxyd dem Celit angehören und diesem die von Le Chatelier aufgestellte Formel $3\,CaO\,(Fe\,.\,Al)_2O_3\,.\,2\,SiO_2$ zukommt, so müsste das geschlämmte Material noch 36,3 % Celit enthalten haben. Eine so starke Verunreinigung erklärt jedoch Törnebohm auf Grund seiner mikroskopischen Untersuchung für unmöglich.

Er macht deshalb die ziemlich willkürliche Annahme, das Analysenmaterial sei noch durch 10 % Celit verunreinigt gewesen und alles Eisenoxyd stamme von diesem Mineral; dann ergibt sich für den übrigen Teil, den Alit, folgende Zusammensetzung:

SiO_2	19,48 %
Al_2O_3	7,83 „
CaO	67,60 „
MgO	3,00 „
Na_2O	0,90 „
K_2O	1,19 „ .

Die Grundlage dieser Zahlen ist, wie man sieht, eine sehr unsichere: Einmal weiss Törnebohm nicht genau; wieviel Celit seinem Alit noch beigemengt ist und zweitens ist auch die Zusammensetzung des Celits keineswegs mit Sicherheit festgestellt. Es ist deshalb auffällig, dass er das Resultat dieser Berechnung noch mit zwei Dezimalstellen angibt. Törnebohm nimmt auf Grund dieser Zahlen an, dass der Alit kein reines Calciumsilikat sein könne, sondern eine Verbindung zwischen einem Silikat und einem Aluminat. Er stellt für den Alit die Formel auf:

$$x\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 9\,CaO\,.\,2\,Al_2O_3,$$

wobei er annimmt, dass der Wert von x veränderlich sein könne. Wenn $x = 9$ gesetzt wird, so erfordert diese Formel

Digitized by Google

19,57% SiO_2, 7,39% Al_2O_3 und 73,39% CaO, was mit den oben gefundenen Zahlen ziemlich gut übereinstimmt, wenn man dem Calciumoxyd das Magnesiumoxyd und die Alkalien zurechnet. Immerhin würde auch dann die Formel noch einen etwas höheren Kalkgehalt verlangen. Dass ein Calciumaluminat von der Formel $9\,CaO \cdot 2\,Al_2O_3$ existieren könne, ist sehr unwahrscheinlich[1]) und damit erscheint auch die Wahrscheinlichkeit gering, dass ein solches Aluminat in Doppelverbindungen vorkommen könne. Immerhin haben es die Untersuchungen Törnebohms sehr wahrscheinlich gemacht, dass der Alit Tonerde enthält. Sie zeigen ausserdem unzweifelhaft, dass ein Silikat existieren muss, das viel stärker basisch ist als das Dicalciumsilikat, denn dass sein Analysenmaterial freies Calciumoxyd enthielt, ist bei dem geringeren spezifischen Gewicht dieses Stoffs ausgeschlossen.

Der **Belit** bildet schmutzig-gelbe, etwas trübe Kristalle, welche im übrigen den Alitkristallen ähnlich sind. Sie zeigen lebhafte Interferenzfarben und haben ziemlich starkes Lichtbrechungsvermögen. Sehr häufig finden sich rundliche Formen ohne erkennbare Kristallumrisse. Manchmal beobachtet man feine Streifen, welche einen Winkel von 60° einschliessen. Le Chatelier rechnet den Belit nur zu den akzessorischen Bestandteilen, da er manchmal ganz fehlt, doch ist dies nicht oft der Fall. Je kalkreicher ein Klinker ist, desto seltener werden die Belitkristalle. Doch haben meist auch sehr kalkreiche Klinker eine Kruste, die infolge der Einwirkung kieselsäurereicher Ofenasche zahlreiche Belitkristalle enthält. Kalkarme, zerrieselnde Zemente sind besonders reich an Belit. Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass der Belit wohl ein weniger basisches Silikat ist, als der Alit, doch konnte seine Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit ermittelt werden.

[1]) Auch die Angabe von Heldt (J. pr. Ch. 94, 209), wonach ein Äquivalent Tonerde „mit Leichtigkeit" vier Äquivalente Calciumoxyd zu binden vermag, ist unbewiesen. Ein Aluminat von der Formel $4\,CaO \cdot Al_2O_3$ ist noch nicht dargestellt worden.

Digitized by Google

Da man häufig gespaltene „desorganisierte“ Kristalle beobachtet, so nimmt Le Chatelier an, dass im Belit nichts anderes als Bicalciumsilikat vorliegt. Nun gibt es allerdings auch Belitkristalle, die beständiger sind und keine Neigung zum Zerfallen zeigen. Dies wäre nach Le Chatelier dadurch zu erklären, dass sich isomorphe Mischungen von Alit und Belit bilden könnten, welche mit wachsendem Alitgehalt widerstandsfähiger würden. Törnebohm nimmt dagegen an, dass auch der Belit Tonerde enthalte und bringt die grössere oder kleinere Neigung zum Zerrieseln mit dem Tonerdegehalt in Zusammenhang. Er schreibt dem Belit die Formel zu x ($2\,CaO.SiO_2$) + $3\,CaO.Al_2O_3$, doch vermag er für die Richtigkeit derselben keinen Beweis zu erbringen.

Der **Celit** bildet eine dunkle, gelblichbraune, oft auch grünlichbraune Masse von kräftiger Doppelbrechung, an welcher gewöhnlich keine Kristallflächen zu sehen sind. Manchmal, besonders in schwach gebrannten Klinkern, beobachtet man kleine Stengelchen, die parallel auslöschen. Der Celit dürfte also dem rhombischen Kristallsystem angehören. In gut gebrannten Klinkern kommt der Celit gewöhnlich nur als Ausfüllung zwischen den übrigen Klinkermineralien vor, aber nicht in gleichmässiger Verteilung, sondern fleckenweise.

Die dunkle Färbung des Celits deutet darauf hin, dass derselbe die Hauptmenge des Eisens enthält. Dies geht auch daraus hervor, dass bei Zusatz von Eisenoxyd zur Rohmischung die Menge des Celits bedeutend zunimmt, dagegen ist dies nicht der Fall bei Zusatz von Tonerde. Törnebohm nimmt für den Celit folgende Formel an: $3\,CaO.(FeAl)_2O_3.2\,SiO_2$. Dieselbe ist aber noch sehr unsicher.

Der **Felit** bildet kleine farblose Kristalle, welche deutlich doppelbrechend sind. Dieselben erinnern an den Wollastonit. Das Lichtbrechungsvermögen ist ziemlich stark, etwa wie beim Belit. Nicht selten bemerkt man Streifung der Kristalle. Dieselben dürften dem rhombischen System angehören. Die Felitkristalle können übrigens auch ganz fehlen, besonders

Digitized by Google

beobachtet man dies, wenn Belit in reichlicher Menge vorhanden ist. Diese beiden Mineralien scheinen sich also gegenseitig vertreten zu können. Törnebohm schliesst hieraus, dass dieselben ähnlich zusammengesetzt seien. Man könnte aber vielleicht mit mehr Recht auf Verschiedenheit in der Zusammensetzung schliessen, wenn man bedenkt, dass auch an Stelle des Alits der Belit auftreten kann, wo Verunreinigung durch Ofenasche stattgefunden hat und infolgedessen der Kalkgehalt der Mischung zur Bildung von Alit nicht mehr ausreicht. Der Felit ist übrigens gegen Wasser zu widerstandsfähig und überhaupt zu selten, um bei der Erhärtung der Zemente eine Rolle spielen zu können. In letzter Zeit hat Kappen[1]) interessante Untersuchungen über Belit und Felit veröffentlicht. Dieselben erstrecken sich hauptsächlich auf zerrieselte Zemente und Hochofenschlacken. Er findet, dass das Zerrieseln hervorgerufen wird durch die erst bei niederer Temperatur und unter Wärmeentwicklung erfolgende Kristallisation des Felits, der Belit dagegen soll nach Kappen nicht zerrieseln und dann entstehen, wenn nur bis zur Sinterung, nicht bis zum Schmelzen erhitzt wird. Kappen schliesst aus seinen Versuchen, dass der Belit die hydraulische, der Felit die nicht hydraulische Form des Dicalciumsilikats darstelle. Ersterer Form schreibt er (im Gegensatz zu Zulkowsky) Orthokonstitution zu.

Es wäre denkbar, dass neben den vier im Zementklinker nachgewiesenen Mineralien, Alit, Belit, Celit und Felit, noch weitere vorhanden wären, welche sich, weil ohne Wirkung auf das polarisierte Licht, dem mikroskopischen Nachweis entzogen hätten. Unter diesen könnte sich das freie Calciumoxyd befinden, welches ja von vielen als normaler Bestandteil des Zements angenommen wird. Immerhin macht es der Befund bei der mikroskopischen Untersuchung sehr unwahrscheinlich, dass freies Calciumoxyd in irgendwie nennenswerter

[1]) T. Z. 1905. S. 370.

Digitized by Google

Menge (Hart nimmt z. B. 30% freies CaO an) vorhanden sein könnte. Kappen[1]) konnte Kristalle von Calciumoxyd an einigen Dünnschliffen in Gestalt rundlicher isotroper Kristallaggregate erkennen. Diese Präparate stammten aber von fehlerhaft aufbereiteten treibenden Zementen. Gegen das Vorhandensein von freiem Calciumoxyd in gut gebrannten Zementen spricht auch ein Versuch von Le Chatelier, wonach schon 1% CaO einem guten Zement zugefügt deutliches Treiben und Verminderung der Festigkeit veranlasst. Allerdings lässt sich einwenden, dass Calciumoxyd, wenn es in einer festen Lösung vorhanden ist, („totgebrannt") sich nicht notwendig ebenso verhalten muss.

Neben den vier Klinkermineralien zeigen die Dünnschliffe der Zementklinker stets noch einen glasigen Rest. Derselbe ist farblos, isotrop und hat starkes Lichtbrechungsvermögen, noch etwas stärker, als der Alit. Über die Zusammensetzung dieser amorphen Masse ist nichts bekannt, da sie, obgleich stets vorhanden, in guten Zementen niemals in grosser Menge vorkommt. Dieselbe ist wohl als das Eutektikum der verschiedenen Bestandteile des Zementklinkers aufzufassen. Die verschiedenen Kristalle haben sich jedenfalls der Reihe nach aus dieser Schmelze abgeschieden. Törnebohm nimmt an, dass die Reihenfolge der Abscheidung folgende ist: Belit, Felit, Alit, Celit, Glas. Gegen diese Annahme spricht allerdings, dass die Alitkristalle, als die kalkreichsten, jedenfalls den höchsten Erstarrungspunkt haben. Die Reihenfolge ist übrigens natürlich nicht in dem Sinne zu verstehen, dass die Abscheidung eines Minerals ganz abgeschlossen sein müsste, wenn die des nächsten beginnt.

Mikrochemische Reaktionen der Klinkermineralien ergaben folgendes:

Wasser in grosser Menge zugesetzt zersetzt sämtliche Mineralien, wenn die Einwirkung längere Zeit dauert.

---

[1]) T. Z. 1905. S. 1261.

Digitized by Google

Michaëlis[1]) hat schon vor längerer Zeit gezeigt, dass Zement durch reines kohlensäurefreies Wasser vollständig zersetzt wird. Dabei geht in erster Linie Calciumoxyd, aber auch Kieselsäure und Tonerde in Lösung. Der Alit wird von Wasser am raschesten angegriffen, die übrigen Mineralien langsamer und zwar in der Reihenfolge: Felit, Belit, Glas, Celit.

Säuren, selbst sehr verdünnte, zersetzen die Klinkermineralien in derselben Reihenfolge, aber wesentlich rascher. Man kann daraus schliessen, dass alle Calcium enthalten, denn Aluminium- und Eisensilikate werden von verdünnten Säuren nicht bezw. nur langsam angegriffen. Nach dem Trocknen der Präparate bleibt stets ein kontinuierliches weisses Kieselsäureskelett zurück, woraus folgt, dass auch alle Bestandteile des Klinkers Kieselsäure enthalten. Le Chatelier, welchem wir diese Beobachtung verdanken, setzt sich allerdings selbst mit derselben in Widerspruch, indem er das Vorhandensein von Calciumaluminaten im Zement annimmt (s. S. 99).

Schon Kohlensäure, in geringer Menge im Wasser gelöst, bewirkt eine viel raschere Zersetzung des Alits, als reines Wasser. Dabei werden kleine Kalkspatrhomboeder abgeschieden und es hinterbleibt ein gelatinöser Rückstand. Felit und Belit werden weniger, Celit und Glas nur schwach angegriffen.

Ammoniumsalzlösungen zerstören den Alit in etwa einer Viertelstunde, die übrigen Mineralien im Verlauf einiger Stunden.

Ferrocyankalium und Salzsäure geben in allen gefärbten Teilen der Schmelze die Berlinerblaureaktion. Ferricyankalium und Salzsäure gab in den von Le Chatelier untersuchten Dünnschliffen keine Blaufärbung, wenn nicht infolge des vorausgegangenen Schleifens Verunreinigung durch Schmirgel stattgefunden hatte. Diese Zemente wirkten auch nicht entfärbend auf angesäuerte Permanganatlösung, enthielten also keine Eisenoxydulverbindungen.

---

[1]) J. pr. Ch. 100.

Digitized by Google

Durch den Befund bei der mikroskopischen Untersuchung eines Zementklinkers lässt sich auf die Qualität desselben schliessen, so dass sich auch hierin diese Untersuchungsmethode der rein chemischen überlegen erweist. Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass dieselbe auch bei der praktischen Zementprüfung noch als ergänzendes Hilfsmittel herangezogen wird. Zu schwach gebrannte Klinker zeigen schlecht ausgebildete Kristalle mit abgerundeten Kanten. Der Celit kommt dann teilweise in kleinen Stengelchen vor. Gut gebrannter Klinker ist weniger porös, die Alit- und Belitkristalle sind hier besser ausgebildet, der Celit kommt dagegen nur als Füllmasse vor ohne erkennbare Kristallform. Törnebohm nimmt an, dass erst bei starkem Brennen der Celit hinlänglich leichtflüssig wird, um in die feinen Ritzen des Mineralgemenges eindringen und dieselben ausfüllen zu können. Nach H. Kappen[1]) besteht normaler Klinker zu etwa zwei Drittel aus Alit. Der Alitgehalt kann indessen sehr stark schwanken und wächst im allgemeinen mit dem Kalkgehalt der Rohmischung. Klinker, welche schnellbindende Portlandzemente ergeben, enthalten nach Kappen im allgemeinen viel Felit, keinen Belit und nur stellenweise Alit. Doch trifft dies nur für die kalkarmen, schnellbindenden Zemente zu. Kalkreiche Zemente, ausschliesslich aus Alit und Celit bestehend, binden manchmal sehr rasch (s. u.).

Le Chatelier glaubt, ausser den von ihm im Klinker nachgewiesenen Mineralien noch das Vorhandensein von Calciumaluminaten annehmen zu müssen. Er schliesst dies daraus, dass Tonerde in Lösung geht, wenn man Zement mit überschüssigem Wasser schüttelt (besonders rasch ist dies bei Schnellbindern der Fall). Da nun die Aluminiumsilikate, sowie Doppelverbindungen bezw. Mischungen von Calcium- und Aluminiumsilikaten durch Wasser nur sehr langsam angegriffen werden, so kann diese Tonerde nicht von einem

[1]) T. Z. 1904.

Digitized by Google

solchen Salz stammen. Dagegen unterlässt es Le Chatelier, die Frage zu untersuchen, ob nicht etwa Doppelsalze zwischen Calciumaluminat und -silikat vorliegen.

Die Resultate der Le Chatelierschen Untersuchung des Zementklinkers lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Der Hauptbestandteil des Zements ist das Tricalciumsilikat (Alit), welches das Erhärten veranlasst. Gut gebrannter Zement enthält kein freies Calciumoxyd, dagegen Calciumaluminat. Der Vorgang des Abbindens wird dann, wie wir weiter unten sehen werden, auf die Hydratisierung dieses Aluminats zurückgeführt. Ungefähr zu demselben Resultat, wie Le Chatelier, kommen Newberry und Smith [1]). Ein „Idealzement" würde aus Tricalciumsilikat und Bicalciumaluminat bestehen, wobei das Verhältnis beider Bestandteile etwas schwanken kann. Die Formel dieses Zements wäre demnach $x\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 2\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$. Ganz ähnlich drückt sich Richardson [2]) aus: Portlandzement in seiner „vollkommensten oder theoretischen" Form besteht aus Calciumoxyd, Kieselsäure und Tonerde und zwar aus einer Legierung von Tricalciumsilikat und Bicalciumaluminat im Molekularverhältnis von 85% Silikat und 15% Aluminat. Portlandzement im Grossbetrieb hergestellt, ist eine etwas kompliziertere Legierung, welche auch noch die dem Aluminat entsprechende Verbindung von Eisenoxyd und Calciumoxyd enthält, ausserdem nebensächliche Bestandteile wie Bicalciumsilikat, vielleicht manchmal auch Monocalciumsilikat, Magnesium-, Alkalisilikate und Sulfate. Diese bilden mit dem Calciumferrit ein Magma von niedrigem Schmelzpunkt und sehr unbeständiger Zusammensetzung.

Törnebohm [3]) bekämpft die Ansicht, dass der Zementklinker Tricalciumsilikat und Calciumaluminat getrennt ent-

---

[1]) T. Z. 1903. S. 75.

[2]) T. Z. 1903. S. 941.

[3]) Die Petrographie des Portlandzements. Stockholm 1897.

Digitized by Google

halte: Gegen das Vorhandensein von Tricalciumsilikat spricht der niedrige Gehalt normaler Zementklinker an Kieselsäure. Derselbe liegt in der Regel zwischen 21 und 24%. Die von Le Chatelier angenommenen Verbindungen enthalten: 3 CaO . SiO_2 26,3% SiO_2, 2 CaO . SiO_2 34,9% SiO_2, 3 CaO . Al_2O_3 . 2 SiO_2 30,8% SiO_2. Der Alit, welcher der überwiegende Bestandteil guter Zementklinker ist, dürfte demnach weniger Kieselsäure enthalten, als das Tricalciumsilikat und somit eine isomorphe Mischung oder Doppelverbindung von Tricalciumsilikat mit einem Calciumaluminat sein. Nimmt man an, Calciumsilikat und -Aluminat seien getrennt vorhanden, so müsste das letztere — wie aus dem niedrigen Kieselsäuregehalt des Klinkers hervorgeht — in so bedeutender Menge anwesend sein, dass es der mikroskopischen Untersuchung nicht entgehen könnte.

Die Kristalle, welche man am Zementklinker beobachtet, sind nicht durch Kristallisation aus dem Schmelzflusse, sondern durch eine Fällungsreaktion entstanden. In der Technik wird ja nicht bis zum Schmelzen, sondern nur bis zur Sinterung erhitzt. Ein kleiner Teil der Rohmischung, wohl das Eutektikum sämtlicher Bestandteile, kommt dabei zum Schmelzen und diese Schmelze, der „glasige Rest" bei der mikroskopischen Untersuchung, dient als Lösungsmittel für das Calciumoxyd, die Kieselsäure und Tonerde.

Da nach dem Bisherigen die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass der wesentliche Bestandteil des Portlandzements, der Alit, eine feste Lösung oder Doppelverbindung von Tricalciumsilikat und einem Calciumaluminat ist, so ist die synthetische Darstellung solcher Zemente, welche nur diesen einen Bestandteil enthalten, von hohem Interesse. Versuche in dieser Richtung hat C. Richardson[1]) unternommen. Derselbe stellte durch Zusammenschmelzen bezw. -sintern von reinem Calciumoxyd Kieselsäure- und Tonerde Zementklinker

[1]) Bm. 1905. H. 1 S. 12.

Digitized by Google

her, welche dann mikroskopisch untersucht wurden. Dabei wurden die aus nachstehenden Formeln berechneten Mengenverhältnisse angewendet:

$$12\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 2\,(CaO\,.\,Al_2O_3)$$
$$12\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 3\,CaO\,.\,2\,Al_2O_3$$
$$12\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 2\,(2\,CaO\,.\,Al_2O_3)$$
$$12\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 2\,(3\,CaO\,.\,Al_2O_3).$$

Der erste dieser Klinker enthielt neben Alit eine recht beträchtliche Menge von Celit. Diese Celitmenge verminderte sich mit zunehmender Basizität der Klinker, von denen der letzte nur noch aus Alitkristallen bestand. Der Alit wäre demnach eine feste Lösung von Tricalciumsilikat und Tricalciumaluminat. Wenn die Kalkmenge nicht zur Bildung von reinem Alit ausreicht, so entsteht daneben Celit, welchen Richardson als eine feste Lösung von Dicalciumsilikat und Dicalciumaluminat betrachtet. Der Aluminatgehalt ist in beiden Fällen veränderlich. Ist jedoch der Gehalt an Tonerde sehr hoch, so beobachtet man neben den Lösungen (Alit und Celit) Kristalle von Di- oder Tricalciumaluminat. Bei technischen Zementen wird jedoch dieser Fall nicht eintreten, da hier der Gehalt an Aluminat zur Bildung einer gesättigten Lösung nicht ausreicht. Das Tricalciumaluminat ist nach Richardson im Tricalciumsilikat leichter löslich, als das Dicalciumaluminat im Dicalciumsilikat.

In Gemeinschaft mit Herrn Dr. K. Unger habe ich versucht, den Alit der chemischen Analyse direkt zugänglich zu machen, indem wir Zementrohmischungen im elektrischen Lichtbogen zum Schmelzen erhitzten. Bei allmählicher Abscheidung aus dem Schmelzfluss mussten sich grössere Kristalle bilden, als wenn nur bis zur Sinterung erhitzt wird (s. u.). Die Durchführung von Schmelzversuchen in grösserem Massstabe wurde durch das liebenswürdige Entgegenkommen des leider inzwischen verstorbenen Direktors des Württembergischen Portlandzementwerks Lauffen, E. Grauer, ermöglicht. Dabei wurde mit kalkarmen Mischungen begonnen

Digitized by Google

und der Kalkgehalt allmählich erhöht. Eine Schmelze von der Zusammensetzung: SiO_2 26,10 %, R_2O_3 12,30 %, CaO 58,00 %, MgO 3,34 % erhärtete sehr unvollkommen, viel schlechter, als dieselbe Mischung, wenn nur bis zur Sinterung gebrannt wurde. Die Oberfläche der Schmelze war schwarz und glänzend, der Bruch gelb und sehr feinkörnig.

Bei einem Gehalt von etwas über 60 % CaO enthielten die grösseren Stücke der Schmelze schon Drusen, welche mit grösseren Alitkristallen ausgekleidet waren. Die äusseren Schichten waren kalkärmer, als der durchaus kristallinische Kern. Die Analyse ergab:

	Kristallinischer Kern:	Äussere Zone:
SiO_2	23,61 %	24,20 %
R_2O_3	8,73 %	12,94 %
CaO	66,22 %	58,81 %
MgO	1,61 %	3,34 %.

Das molekulare Verhältnis zwischen CaO und SiO_2 ist bei der ersten Analyse 3,02, bei der zweiten 2,62.

Um eine noch bessere Ausbeute an Kristallen zu erhalten wurde der Kalkgehalt der Mischung noch weiter erhöht. Enthält der Klinker etwa 67 % CaO, so erstarrt die ganze Masse kristallinisch, die Drusen enthalten Alitkristalle von mehreren Millimetern Kantenlänge. Neben ganz farblosen Kristallen beobachtet man gelbliche und grünliche.

Eine weitere Erhöhung des Kalkgehalts auf 70 % bedingte eine bedeutende Veränderung der Struktur des Klinkers. Dieselbe war strahlig kristallinisch und die Farbe heller. In den Drusen waren auch hier Alitkristalle abgeschieden. An der Luft zerfielen diese Klinker innerhalb weniger Tage, während die kalkärmeren Schmelzen jahrelang unverändert bleiben. Dies deutet auf die Anwesenheit von freiem Calciumoxyd, durch dessen Hydratisierung das Zerfallen herbeigeführt wird.

Abbindeproben mit diesem Material zeigten starkes Treiben, während ein geschmolzener Zementklinker mit 67 %

Digitized by Google

CaO nach 28 Tagen 32 kg Zug- und 398 kg Druckfestigkeit ergab.

Diejenigen Schmelzen, welche ausschliesslich aus Kristallen bestanden und solche in den Drusen besonders schön ausgebildet enthielten, wurden nun mikroskopisch und chemisch weiter untersucht. Wir haben solche Produkte als kristallisierten Portlandzement bezeichnet, da ja der gewöhnliche Zementklinker neben den Kristallen stets einen glasigen Rest enthält. Gegen diese Bezeichnung wurde folgender Einwand erhoben: Portlandzement ist ein Gemenge, es könnten sich also nur Kristalle der einzelnen Gemengteile abscheiden, deren Bezeichnung als kristallisierter Zement ebenso unstatthaft sein soll, wie wenn man Feldspatkristalle, wie man sie in Drusen des Granits abgeschieden findet, als kristallisierten Granit bezeichnen würde[1]). Dagegen ist jedoch zu bemerken, dass man einen Zement, welcher nur kristallisierte Bestandteile enthält, als Ganzes sehr wohl als kristallisierten Zement bezeichnen kann, ebenso wie der Granit ein kristallisiertes Gestein bildet. Allerdings gibt es keinen Granit, welcher amorphe Bestandteile enthält und deshalb wäre die Bezeichnung „Kristallisierter Granit" ein Pleonasmus[2]). Der Vergleich mit dem Granit hinkt übrigens in einem Hauptpunkte: Granit ist als Mineralgemenge definiert, Portlandzement nicht. Von den im Portlandzementklinker enthaltenen künstlichen Mineralien beteiligen sich an der Erhärtung nur die Alitkristalle. Es liegt deshalb gar kein Grund vor, weshalb ein Klinker, der nur aus Alitkristallen besteht, nicht als kristallisierter Portlandzement bezeichnet werden kann. In der Technik wird ein derartiger Zement wohl nie vorkommen.

Von dem kristallisierten Zement wurden Dünnschliffe gefertigt und mikroskopisch untersucht[3]). Die gelbbraune

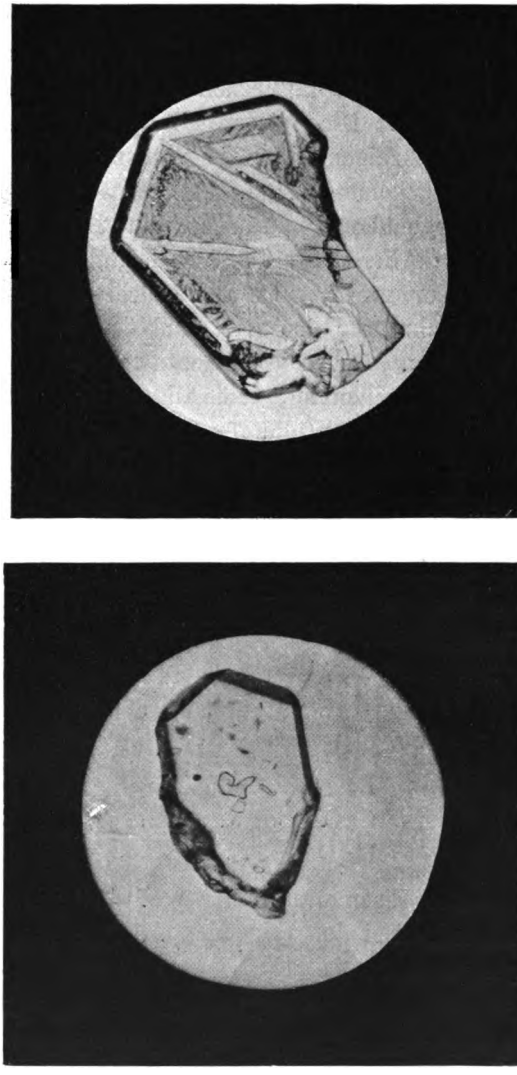
[1]) T. Z. 1903 Nr. 117. Fiebelkorn, Naturw. Wochenschr. 1904. Nr. 37.

[2]) Vergl. auch E. Odernheimer. Naturw. Wochenschr. 1904. S. 749.

[3]) Wir verdanken diese Untersuchung der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. A. Sauer.

Digitized by Google

Schmelze zeigte sich durchaus kristallin erstarrt, ohne amorph glasigen Rest, jedoch schon farbig aus zwei verschiedenen Substanzen bestehend, aus einer in mehr oder weniger vollkommen hexagonal begrenzten Blättchen auftretenden, schwach doppelbrechenden, farblosen Substanz (Alit) und einer gelblichbraun gefärbten, stark doppelbrechenden, die mikrokristalline Aggregate bildet (Celit). In optischer Hinsicht ist für die erstere bemerkenswert, dass sie mit hoher Lichtbrechung (weit höher als Kanadabalsam) eine niedrige Doppelbrechung verbindet, in manchen Anteilen der Schmelze in den auf der Basis liegenden hexagonalen Blättchen bei voller



Alitkristalle aus geschmolzenem Zementklinker in hundertfacher Vergrösserung.

Digitized by Google

Horizontaldrehung des Tisches sich zwischen gekreuzten Nikols vollkommen isotrop verhält, in anderen schwache Doppelbrechung zeigt, die fleckenförmig verteilt ist oder felderförmig abwechselt. Die letztere Erscheinung dürfte Spannungszustände anzeigen, wie sie vermutlich bei der Erstarrung zu stande gekommen sind.

Gegenüber den fünf Bestandteilen gewöhnlicher Zementklinker: Alit, Belit, Celit, Felit und glasiger Rest, haben wir also hier nur noch zwei, welche die von Le Chatelier und Törnebohm für den Alit und Celit angegebenen Merkmale aufweisen. Gegen die Identifizierung der farblosen hexagonalen Blättchen mit dem Alit spricht allerdings, dass Törnebohm die Alitkristalle für rhombisch hält. Diese abweichende Annahme ist jedoch leicht durch das optisch anormale Verhalten der Kristalle zu erklären.

Die in den Drusen des kristallisierten Zements abgeschiedenen grösseren Kristallblättchen bestehen aus Alit, welcher nur noch durch sehr geringe Mengen von Celit verunreinigt ist. Die chemische Untersuchung solcher Kristalle ergab ziemlich gut übereinstimmende Resultate:

	1.	2.
SiO_2	24,15 %	23,61 %
R_2O_3	7,65 „	8,70 „
CaO	66,82 „	66,73 „
MgO	1,63 „	1,01 „ .

Das Eisen war immer vollständig in der Oxydulform vorhanden. Bei den folgenden Analysen wurde FeO und Al_2O_3 gesondert bestimmt.

	3.	4.
SiO_2	23,50 %	23,36 %
Al_2O_3	3,83 „	3,73 „
FeO	2,28 „	2,36 „
CaO	67,33 „	67,50 „
MgO	2,34 „	2,55 „ .

Digitized by Google

Die kristallinische Masse des Klinkers erwies sich als etwas kalkärmer, was auf die viel stärkere Verunreinigung durch Celit zurückzuführen ist:

	5.	6.
SiO_2	20,83 %	19,80 %
R_2O_3	10,20 „	10,00 „
CaO	65,26 „	65,50 „
MgO	3,54 „	4,38 „ .

Das molekulare Verhältnis zwischen CaO und SiO_2 ist bei den untersuchten Alitkristallen annäherungsweise 3 : 1. Die gefundene Tonerde bildet aber ebenfalls einen Bestandteil des Alits und ist nicht einer, allerdings in geringem Masse vorhandenen Verunreinigung durch Celit zuzuschreiben, wie folgender Versuch zeigt:

Ein vollständig farbloser, gut ausgebildeter Alitkristall, nach Art der in hundertfacher Vergrösserung S. 105 abgebildeten, wurde unter dem Mikroskop mit Cäsiumchloridlösung behandelt, worauf schon nach wenigen Stunden die würfelförmigen Kristalle des Cäsiumalauns erschienen.

Daraus geht mit Sicherheit hervor, dass der Alit nicht, wie Le Chatelier annimmt, aus Tricalciumsilikat besteht. Sehr unwahrscheinlich erscheint auf Grund obiger Analysen auch die Alitformel von Törnebohm: $x(3\,CaO.SiO_2) + 9\,CaO.2\,Al_2O_3$, welche einen höheren Kalkgehalt verlangen würde. Das Aluminat, welches Törnebohm annimmt, würde 71,15 % CaO und 28,85 % Al_2O_3 enthalten, so dass z. B. ein Alit mit 4 % Tonerde schon 13,86 % dieses Aluminats enthalten müsste. Die übrigen 86,14 % würden aus Tricalciumsilikat bestehen. Die Zusammensetzung des Alits berechnet sich dann folgendermassen:

CaO	73,21 %
Al_2O_3	4,00 „
SiO_2	22,79 „ .

Der von uns gefundene Gehalt an Calciumoxyd ist wesentlich niedriger, selbst wenn man das Magnesiumoxyd noch

Digitized by Google

dazurechnet. Da das von Törnebohm als Bestandteil des Alits angenommene Silikat beinahe ebensoviel Calciumoxyd enthält, wie das Tricalciumsilikat ($9\,CaO.2\,Al_2O_3$ enthält 71,15% CaO, $3\,CaO.SiO_2$ enthält 73,55% CaO), so wird der Kalkgehalt in der Törnebohmschen Formel durch Veränderung des Tonerdegehalts kaum beeinflusst. Setzt man z. B. in dieser Formel $x = 9$, so erhält man:

CaO	73,04%
Al_2O_3	7,39 „
SiO_2	19,57 „ .

Nimmt man an, dass neben Tricalciumsilikat ein weniger basisches Aluminat im Alit enthalten ist, so erhält man bessere Übereinstimmung mit den Analysen der Alitkristalle. Schreibt man z. B. die Formel des Alits $x\,(3\,CaO\,SiO_2) + CaO.Al_2O_3$ und nimmt wie oben einen Gehalt von 4% Tonerde an, so würde der Gehalt an Monocalciumaluminat 6,19% betragen und man findet folgende Zusammensetzung:

CaO	71,19%
Al_2O_3	4,00 „
SiO_2	24,81 „ .

Auch diese Formel verlangt noch etwas mehr CaO, als die Analyse ergibt, was sich jedoch leicht erklären lässt, wenn man eine geringe Verunreinigung der Alitkristalle durch Celit annimmt. Wegen der geringen Menge an Aluminat, ist übrigens auch mit der Möglichkeit zu rechnen, dass neben Tricalciumsilikat Bicalciumaluminat oder, wie Richardson und andere annehmen, Tricalciumaluminat den zweiten Bestandteil des Alits bildet. Unentschieden ist auch noch die Frage, ob wir es im Alit mit einer festen Lösung, einem Doppelsalz oder einem komplexen Salz zu tun haben. Richardson, Newberry und andere nehmen das erstere an. Die Menge der in den Alitkristallen enthaltenen Tonerde ist allerdings nicht ganz konstant, es muss aber auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass ein Doppelsalz vorliegen kann, welches den einen Bestandteil in isomorpher Beimischung enthält.

Digitized by Google

Wenn man den Alit einfach als isomorphe Mischung von Tricalciumsilikat und einem Calciumaluminat betrachtet, so ist es schwer zu erklären, weshalb es bis jetzt noch nicht gelungen ist, wohlausgebildete mit dem Alit übereinstimmende Kristalle von einem der beiden Bestandteile allein zu erhalten.

Mit Sicherheit lässt sich also nur so viel sagen, dass die Alitkristalle dem Tricalciumsilikat ähnlich zusammengesetzt sind, aber stets Tonerde enthalten. Durch die Existenz eines so basischen Silikats im Portlandzement werden alle diejenigen Theorien hinfällig, welche voraussetzen, der normal gebrannte Klinker enthalte freies Calciumoxyd in irgend erheblicher Menge[1]).

Es wäre nun wünschenswert gewesen, einen vollständig aus reinen Alitkristallen bestehenden Zement herzustellen und zwar womöglich in grösserem Massstab, um auch das Verhalten desselben gegen Wasser studieren zu können. Dieser Versuch konnte bis jetzt noch nicht ausgeführt werden. Auch Richardson, welcher derartige Zemente hergestellt hat, macht keine genaueren Angaben über das Verhalten derselben gegen Wasser. Richardson hat seine Mischungen wohl nur bis zur Sinterung erhitzt, dann sind aber die Eigenschaften der Produkte neben deren chemischer Zusammensetzung noch von einer Reihe anderer Faktoren abhängig (Mahlfeinheit der Mischung, Dauer und Stärke des Brandes), während bei voll-

[1]) Alitkristalle scheinen übrigens unter besonderen Verhältnissen auch in Gläsern vorkommen zu können. F. Hundeshagen beobachtete solche Kristalle von dünnem, tafelförmigem Habitus in halbweissem Flaschenglas, das infolge mangelhafter Mischung Reste von unverglastem Kalk enthielt. In der nächsten Umgebung der in eine gefrittete oder porzellanartige Masse verwandelten Kalkkörner war das Glas mit zahlreichen, scheinbar hexagonalen Kristallschüppchen durchsetzt, welche nach den Bedingungen ihrer Bildung und nach den angestellten Reaktionen ebenfalls als ein sehr basisches, möglicherweise etwas tonerdehaltiges Silikat anzusprechen sind. Eine Analyse war wegen der Unmöglichkeit der Isolierung der Kriställchen von der umhüllenden Glasmasse leider unausführbar.

Digitized by Google

ständigem Schmelzen die Eigenschaften der Zemente sich nur mit der chemischen Zusammensetzung derselben ändern. Es dürfte sich deshalb bei derartigen Untersuchungen überhaupt empfehlen, mit geschmolzenem, statt nur mit gesintertem Material zu arbeiten.

Da die von uns untersuchten Alitkristalle stets Tonerde enthielten, so erhob sich die Frage, ob das Aluminiumoxyd durch andere Sesquioxyde, wie Eisenoxyd, Manganoxyd, Chromoxyd vertreten werden kann. Le Chatelier hat schon vor längerer Zeit die Tonerde im Zement durch andere Metalloxyde ersetzt und auf diese Weise Produkte erhalten, welche dem gewöhnlichen Portlandzement bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Seewasser überlegen waren. A. Meyer[1]) beobachtete in derartigen Zementen farblose Kristalle, welche er für Alit anspricht. Er glaubt daraus schliessen zu dürfen, dass der Alit aus Tricalciumsilikat besteht. Analysen dieser Zemente sind jedoch nicht angegeben, es kann deshalb vermutet werden, dass diese Kristalle infolge Verunreinigung des Ausgangsmaterials Tonerde enthielten. Jedenfalls sind keine Alitkristalle zu beobachten, wenn man die Tonerde des Klinkers vollständig durch Chromoxyd ersetzt, wie von Herrn Dr. K. Unger und mir angestellte Versuche ergeben haben. Dagegen entsteht beim Zusammenschmelzen einer Mischung von etwa 69,0% CaO, 6,5% Cr_2O_3 und 24,5% SiO_2 ein neues einheitliches Mineral, dessen Zusammensetzung also ungefähr der des Alits entspricht, nur dass Al_2O_3 durch Cr_2O_3 ersetzt ist. Es dürfte demnach eine Doppelverbindung oder isomorphe Mischung von Calciumchromit mit Tricalciumsilikat vorliegen. Die Farbe dieser Schmelze ist intensiv grün. Dieselbe zerrieselt beim Erkalten ähnlich wie das Dicalciumsilikat.

Die mikroskopische Untersuchung des feinen Pulvers, welche wir Herrn Professor Dr. A. Sauer verdanken, ergab,

---

[1]) T. Z. 1902. S. 1894.

Digitized by Google

dass dasselbe in allen seinen Teilen deutlich kristalline Beschaffenheit und gleichartige, homogene Färbung besitzt.

Die winzigen, eckigen Bruchstücke verraten nicht selten eine stängelige bis faserige Struktur, wohl der Ausdruck einer lammelar blättrigen Ausbildung der Kristallsubstanz im Querbruch. Sie erweist sich optisch als anisotrop, besitzt eine ausgesprochen gesättigte, smaragdgrüne, dilute Färbung und verbindet mit ihr einen deutlichen Pleochroismus, so dass der in der Richtung der Faserung schwingende Strahl tief smaragdgrün gefärbt erscheint, während auf der Fläche liegende Blättchen keinen merklichen Farbenwechsel im Stauroskop bei voller Horizontaldrehung erkennen lassen und die tief smaragdgrüne Färbung unverändert zeigen. Der Gesamteindruck des Pulvers ist nach alledem der einer stofflich und optisch einheitlichen Substanz.

Dies wird auch dadurch bestätigt, dass, wenn man den Kalkgehalt der Mischung um wenige Prozent ändert, kein einheitlicher Stoff mehr erhalten wird. Kalkärmere Schmelzen unterscheiden sich schon äusserlich durch die bedeutend hellere Färbung.

Dieser „Chrom-Alit" verhält sich gegen Wasser wie Portlandzement. Er bindet in etwa zwölf Stunden ab und erreicht unter Wasser ziemlich gute Festigkeit (18 kg nach 28 Tagen). Mit alkoholischem Phenolphtalëin gab der Chrom-Alit auch nach wochenlangem Stehen keine Rotfärbung, selbst wenn das Versuchsmaterial vorher tagelang an der Luft gestanden hatte.

Es wurden auch Mischungen hergestellt, welche neben Chromoxyd Tonerde enthielten, in diesem Falle konnte kein homogenes Produkt erhalten werden. Daraus geht hervor, dass isomorphe Vertretung der Tonerde durch Chromoxyd im Alit, wenn überhaupt, nur in sehr geringem Umfang möglich ist. Derartige Schmelzen zerrieseln nicht. Die Untersuchung eines Dünnschliffs, welche ebenfalls Herr Professor Dr. A. Sauer vorzunehmen die Güte hatte, ergab, dass das Produkt sehr deutlich, morphologisch wie optisch, der Färbung, der Licht-

Digitized by Google

und Doppelbrechung nach, aus zwei verschiedenen kristallisierten Substanzen bestand, einer sehr hellgrünen, im Querschnitt lang leistenförmig ausgebildeten Substanz und einer anscheinend fast dicht kristallinen, undurchsichtigen, grünen Masse, welche eine Art Kitt zwischen der ersteren bildete.

Digitized by Google

4. Kapitel.

Lagern, Abbinden, Erhärten des Zements.

Lagerung.

Vor seiner Verwendung wird der Portlandzement in der Regel noch mehr oder weniger lang gelagert. Dabei ist er dem Einfluss der Kohlensäure und Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt. Bei feuchter Luft wird Kohlensäure ziemlich rasch aufgenommen, bei trockener langsam. Durch trockene Lagerung wird der Portlandzement meist verbessert (im Gegensatz zum Romanzement, welcher durch Feuchtigkeit und Kohlensäure rasch zerstört wird). Das Abbinden wird im allgemeinen verlangsamt, die Volumbeständigkeit und Festigkeit wird erhöht.

Was für physikalische und chemische Vorgänge sich beim Lagern vollziehen, ist nicht mit Sicherheit bekannt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass unter bestimmten, noch nicht näher bekannten Verhältnissen der gemahlene Zement spontan noch weiter zerfallen kann. Diese „Selbstfeinung" wird zwar von manchen Forschern bezweifelt[1]). Dyckerhoff[2]) konnte dieselbe aber in einem Fall experimentell nachweisen. Die Menge des Rückstands, welche ein Zement auf dem 10 000 Maschensieb hinterliess, verminderte sich nämlich beim Lagern. Auf diese Erscheinung dürften vielleicht die häufig beobachteten

[1]) Hoch. P. 1900.
[2]) P. 1901.

Digitized by Google

sprungweisen Änderungen der Bindezeit beim Lagern zurückzuführen sein. Dieselbe wird weiter unten noch besprochen werden.

Was die chemischen Veränderungen des Portlandzements beim Lagern betrifft, so ergibt die Analyse gelagerter Zemente, dass geringe Mengen von Kohlensäure und Wasser aufgenommen worden sind[1]). Zemente, welche in frischem Zustand treiben, werden dadurch häufig volumbeständig. Dies lässt sich dadurch erklären, dass solche Zemente infolge unvollkommenen Mischens und Brennens freies Calciumoxyd enthalten, welches das Treiben bedingt und dass dieses bei der Lagerung sich hydratisiert. Das erforderliche Wasser wird jedoch nicht direkt aus der Luft aufgenommen, denn die Luftfeuchtigkeit kann nicht in das Innere der Masse dringen, da sie schon durch die äusserste Schicht des Zementpulvers zurückgehalten wird. Überdies hat Le Chatelier beobachtet, dass ein „Kalktreiber" auch dann volumbeständig wird, wenn die Lagerung bei Luftabschluss stattfindet. Die Hydratisierung des freien Calciumoxyds dürfte also dadurch zustande kommen, dass die an der Oberfläche der Zementmasse hydratisierten Silikate ihr Wasser allmählich an das freie Calciumoxyd abgeben. Le Chatelier, welcher diese Theorie aufgestellt hat, nimmt an, dass auch die hydratisierten Aluminate bei der Übertragung des Wassers beteiligt sind. Die Ansicht Le Chateliers, dass der Zementklinker freie Calciumaluminate enthalte, ist allerdings, wie im vorigen Kapitel ausgeführt wurde, wenig wahrscheinlich, doch schliesst dies nicht aus, dass sich bei der Hydratisierung des Klinkers wasserhaltige Aluminate bilden können.

---

[1]) Heintzel (T. Z. 1878 S. 80) hat auch den Einfluss anderer Gase auf Portlandzement untersucht. Durch vierzehntägiges Überleiten von trockenem Wasserstoff soll eine bedeutende Verkürzung der Bindezeit bewirkt worden sein. Da jedoch eine chemische Einwirkung des Wasserstoffs kaum denkbar sein dürfte, so werden wohl hier andere Ursachen gewirkt haben.

Digitized by Google

Der Austausch des Wassers muss sich deshalb vollziehen, weil die Tension des Wasserdampfs für Calciumhydroxyd bei gewöhnlicher Temperatur unmessbar klein ist, für die hydratisierten Silikate dagegen schon einige Millimeter beträgt. Calciumhydroxyd zersetzt sich ja erst bei 450°, die hydratisierten Silikate schon bei etwa 150°. Dieser Austausch wird deshalb um so rascher erfolgen, bei je höherer Temperatur der Zement lagert. Bei 100° beträgt der Dampfdruck für Calciumhydroxyd noch nicht einen Millimeter, für hydratisierte Calciumsilikate jedenfalls schon mehrere Zentimeter. Le Chatelier empfiehlt deshalb zur Abkürzung dieses Prozesses die Lagerung in der Wärme vorzunehmen, besonders bei Zementen, die wenig Eisenoxyd und Tonerde enthalten, infolgedessen sehr schwer schmelzbar sind und so nach dem Brennen leicht noch grössere Mengen von freiem Calciumoxyd enthalten. Eine andere Methode, um den freien Kalk unschädlich zu machen, bringt E. Schwarz[1]) in Vorschlag, nämlich die Behandlung des Zements mit überhitztem Wasserdampf von etwa 150°, doch dürfte dieses Verfahren für die Praxis zu teuer sein.

Wenn nun das Wasser, welches beim Lagern die Hydratisierung des freien Calciumoxyds bewirkt, ganz oder doch im wesentlichen hydratisierten Calciumsilikaten entstammt, welche sich auf der Oberfläche der Zementmasse gebildet haben, so empfiehlt es sich jedenfalls, die Bildung solcher Hydrosilikate zu begünstigen. Schon beim Erkalten des Klinkers nehmen die schwach gebrannten Anteile Wasser auf. Dieser „Schwachbrand", welcher gar nicht bis zur Sinterung erhitzt worden ist, stellt nun allerdings einen minderwertigen Zement dar und wird deshalb möglichst vollständig aussortiert, soweit sich seine Bildung bei der Fabrikation nicht ganz vermeiden lässt. Um nun trotzdem eine oberflächliche Hydratisierung der Klinker herbeizuführen, kann man dieselben vor der Zerkleinerung einige Zeit an der Luft liegen lassen. Praktisch

[1]) T. Z. 1901. S. 888.

Digitized by Google

wurde gefunden, dass sogar Liegen im Regen den Zementklinkern nicht schadet.

Der erhärtete Zement.

Die Untersuchung des erhärteten Zements ist das beste Hilfsmittel, um die Vorgänge kennen zu lernen, welche sich bei der Erhärtung abspielen, gerade so, wie wir uns den Verlauf des Brennprozesses aus der Untersuchung des Zementklinkers erklären können. Dieselben Schwierigkeiten, welche sich dort bei den rein chemischen Untersuchungsmethoden ergaben, treten aber auch hier auf. Auch bei der Untersuchung des erhärteten Zements hat erst die Zuhilfenahme des Mikroskops, insbesondere durch die direkte Beobachtung von Kalkhydratkristallen, einige Klarheit gebracht.

Die quantitative Bestimmung des Kalkhydrats im erhärteten Zement begegnet denselben Schwierigkeiten, wie die Bestimmung des im Zementklinker enthaltenen oder auch nur vermuteten freien Calciumoxyds. Unter den zahlreichen zu diesem Zweck in Vorschlag gebrachten Methoden befindet sich keine einzige zuverlässige. Bei allen zum Ausziehen des freien Kalks verwendeten Lösungen besteht die Möglichkeit einer gleichzeitigen Zersetzung der vorhandenen wasserhaltigen Silikate. Insbesondere sind alle Calciumsilikate in Wasser löslich und der Hydrolyse unterworfen, weshalb sich die Anwendung wässeriger Lösungen verbietet. Michel[1]) versuchte das freie Kalkhydrat durch Zuckerlösung als Saccharat auszuziehen, fand jedoch, dass durch dieses Reagens auch die Aluminate zersetzt werden. Dieselbe Methode wurde neuerdings wieder von Rebuffat[2]) entdeckt und empfohlen. Derselbe glaubt, dass sich zehnprozentige Zuckerlösung zur quantitativen Bestimmung des Kalkhydrats eigne. Böhm[3]) be-

[1]) P. 1886.
[2]) Gazzetta chimica Italiana 28 (b). 209.
[3]) Zeitschrift für Zuckerindustrie 1899. S. 55.

Digitized by Google

obachtete dagegen, dass aus natürlichen wie künstlichen Silikaten ein Teil des an Kieselsäure gebundenen Calciumoxyds mit Hilfe einer Rohrzuckerlösung allmählich herausgelöst werden kann. Aus theoretischen Gründen ist es übrigens wahrscheinlich, dass dabei auch kleine Mengen von Kieselsäure in Lösung gehen.

Hauenschild[1]) verwendete 1895 Salmiaklösung zum Ausziehen des freien Kalks, fand jedoch, dass dabei die Silikate zersetzt werden. Ebenso benützte Tomei[2]) Salmiak- und Ammonacetatlösung. Eine Lösung von Ammonnitrat in absolutem Alkohol verwendete schon Winkler[3]), fand jedoch, dass bei dreistündiger Einwirkung seines Reagens schon etwas Tonerde in Lösung geht. Michel[4]) benützte alkoholische Salmiaklösung.

Oddo und Manzella[5]) behandelten unabgebundenen und abgebundenen Zement unter gleichen Bedingungen stundenlang mit Kaliumkarbonatlösung. Bei letzterem war nach neun Stunden mehr Kaliumhydroxyd entstanden. Dies spricht für die Bildung von Calciumhydroxyd beim Abbinden. Oddo und Manzella führen ihre Beobachtung übrigens auf die Bildung stark basischer, leicht zersetzbarer Silikate zurück.

Michel[6]) hat auch versucht, durch Überleiten von Kohlensäure das freie Kalkhydrat in Karbonat zu verwandeln, fand jedoch, dass auch die Aluminate dadurch zersetzt werden.

Durch Schlämmen unter Verwendung einer Mischung von Methylenjodid und Benzol vom spezifischen Gewicht 2,3 glaubt Ljamin[7]) das leichtere Kalkhydrat quantitativ von den übrigen Bestandteilen des erhärteten Zements trennen zu können.

---

[1]) T. Z. 1895. S. 239.
[2]) T. Z. 1895. S. 177.
[3]) J. pr. Ch. 67 (1856). S. 444.
[4]) P. 1886.
[5]) Gazzetta chimica Italiana 25. S. 201.
[6]) L. c.
[7]) P. 1898. S. 52.

Digitized by Google

Diese Retgersche[1]) Schwebeanalyse gibt zwar bei grösseren und einschlussfreien Kristallen sehr gute Resultate, versagt jedoch, wenn die Mischung der Stoffe eine sehr innige ist, so dass man mit feinen Pulvern arbeiten muss. Törnebohm versuchte vergebens, mit Hilfe dieser Methode, eine quantitative Trennung des Alits von den übrigen Bestandteilen des wasserfreien Zements durchzuführen, auch vollständige Trennung eines Gemenges von Zement und Hochofenschlacke lässt sich durch einmaliges Schlämmen nicht erreichen, es darf deshalb wohl auch hier bezweifelt werden, ob eine vollständige Trennung gelungen ist.

Eine andere Methode zur Bestimmung des im erhärteten Zement enthaltenen Kalkhydrats besteht darin, dass man die Menge des Hydratwassers ermittelt. Das Wasser, welches beim Erhitzen des erhärteten Zements entweicht, wird teilweise aus hydratisierten Calciumsilikaten, vielleicht auch Aluminaten, teilweise aus dem Kalkhydrat stammen. Da letzteres aber erst bei höherer Temperatur entweicht, so ist eine getrennte Bestimmung des Kristallwassers und Hydratwassers von verschiedenen Seiten versucht worden.

Feichtinger trocknete erhärteten Portlandzement im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure. Durch Erhitzen auf 300° will er das an Silikate gebundene Wasser, durch Erhitzen auf Rotglut das an Calciumoxyd gebundene, austreiben. Die Wassermenge ergibt sich aus der Gewichtsdifferenz. Ähnlich verfährt Ljamin[2]), nur glaubt er schon bei 150° das an Silikate gebundene Wasser entfernt zu haben, die zwischen 150 und 480° entweichende Wassermenge soll von der Zersetzung des Kalkhydrats herrühren. Die gefundenen Wassermengen betrugen:

nach 7	Tagen	zwischen	13,2	und	22,9 %
28	„	„	26,3	„	32,3 „
180	„	„	31,6	„	33,6 „ .

[1]) Zeitschrift für physikal. Chemie 1889. H. 3.

[2]) P. 1898. S. 52.

Digitized by Google

Nach 60 Tagen schien die Bildung von Kalkhydrat im wesentlichen abgeschlossen zu sein. (Im Romanzement, den er nach derselben Methode untersucht, findet Ljamin auffallend wenig Kalkhydrat, nämlich nur ca. 2%, er schliesst daraus, dass die überlegene Festigkeit des Portlandzements mit der Menge des Kalkhydrats in Zusammenhang stehe.

Am meisten wurde die Wasserbestimmung von Zulkowsky herangezogen, dessen Verfahren im wesentlichen darin besteht, dass kleine Mengen der zu untersuchenden Hydraulite (s. S. 19) mit einer „etwas überschüssigen" Wassermenge in einem geschlossenen Wägegläschen zusammengebracht und nach längerer Einwirkung des Wassers über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Aus der Gewichtszunahme schliesst Zulkowsky auf die Menge des aufgenommenen Wassers. Kanter[1]) weist demgegenüber darauf hin, dass Zulkowsky bei diesen Versuchen die komplizierte Zersetzung der Erdalkalisilikate durch Wasser nicht berücksichtigt, insbesondere übersieht, dass durch Wasser aus denselben nicht nur Calciumhydroxyd, sondern auch Kieselsäure in Lösung geht. Die Bestimmung der Wasseraufnahme wird auch dadurch sehr kompliziert, dass nicht nur das Hydratwasser des Kalks, sondern auch das Kristallwasser der Silikate in Rechnung zu ziehen ist.

Alle Formeln für den Erhärtungsvorgang, welche aus Wasserbestimmungen mit Hilfe der verschiedenen Methoden abgeleitet wurden, sind schon deshalb von zweifelhaftem Wert, weil der technische Zement ja kein homogener Stoff ist. Nur ein Teil desselben, der Alit, beteiligt sich bei der Erhärtung. Weiter ist der Verlauf der Erhärtungsreaktion von der Menge des angewandten Wassers abhängig. Durch überschüssiges Wasser kann ja eine vollständige Zersetzung des Zements herbeigeführt werden, während anderseits der erhärtete Zement oft nach Jahren noch unzersetzten Alit enthält. So

[1]) T. Z. 1903 S. 589.

Digitized by Google

hat Michaëlis[1]) einen vier Jahre alten erhärteten Zement zum zweitenmal gepulvert und mit Wasser angemacht, derselbe band wiederum ab und erlangte eine beträchtliche Härte.

Neben dem Einfluss des Wassers bei der Erhärtung des Portlandzements kommt noch in untergeordnetem Masse derjenige der Kohlensäure in Betracht. Dass dieser Einfluss kein wesentlicher sein kann, geht schon daraus hervor, dass die Erhärtung bei vollständigem Abschluss der Kohlensäure ebensogut stattfindet, wie bei Anwesenheit derselben. Auch wirkt die Kohlensäure der Luft oder des Wassers stets nur auf die Oberfläche der erhärteten Zementmasse. Die dadurch entstehende dünne, karbonathaltige Schicht ist allerdings für die Erhaltung des erhärteten Zements wichtig, weil sie das weitere Eindringen von Wasser verhindert, welches schliesslich zur Zerstörung des Zements führen würde. Michaëlis untersuchte Blöcke von erhärtetem Zement, welche schon mehrere Jahre alt waren und fand, dass bei gutem Material die Kohlensäure nur wenige Millimeter tief eingedrungen war. Die schmale Zone, in welcher die Einwirkung der Luft stattgefunden hatte, liess sich schon mit blossem Auge an der dunkleren Färbung erkennen. Auf den dichten Zement wirkt Kohlensäure nur oberflächlich. Anderseits suspendierte Michaëlis Zementpulver in Wasser und leitete Kohlensäure ein. Nach drei Tagen war schon über die Hälfte des Calciums in Karbonat verwandelt.

Feichtinger fand in seit vier Jahren erhärtetem Portlandzement 15 % Kohlensäure. Dieser hohe Kohlensäuregehalt scheint anzudeuten, dass er sein Analysenmaterial nicht aus dem Kern der Masse, sondern von der Oberfläche nahm. Auch die Angabe von Büsing und Schumann[2]), dass bei der Erhärtung des Zements an der Luft „ein grosser Teil" des Kalkhydrats in Karbonat übergeführt werde, ist nicht ganz zutreffend.

---

[1]) P. 1876. T. Z. 1899. S. 785.

[2]) B. u. Sch. S. 20.

Digitized by Google

Ljamin und Emelianoff untersuchten Zemente, welche dreissig Jahre lang im Schwarzen Meer gelegen waren. Dieselben hatten eine 3 mm dicke Rinde mit 20% Kohlensäure, 6 mm von der Oberfläche waren noch 5—6% und 2 cm von der Oberfläche nur noch Spuren von Kohlensäure zu konstatieren. Freies Kalkhydrat war an der Oberfläche nicht wahrzunehmen, in der Mitte der Zementmasse fanden sie dagegen 33—34%[1]).

Es ist nun allerdings anzunehmen, dass das gesamte Calcium des erhärteten Zements, nicht nur das in Form von Kalkhydrat vorhandene, sondern auch das an Kieselsäure gebundene sich im Verlauf sehr langer Zeit in Karbonat verwandeln wird. Überall in der Natur beobachten wir ja eine allmähliche Umwandlung von Silikaten in Karbonate. Aber diese geologischen Prozesse brauchen zu ihrer Durchführung sehr lange Zeiträume. Wenn auch das Gleichgewicht erst mit der praktisch vollständigen Umwandlung aller im Zement vorhandenen Calciumverbindungen in Karbonat erreicht sein wird, so hat sich doch diese Umwandlung wohl auch nach Jahrhunderten erst oberflächlich vollzogen, da die äussere Schicht den darunter liegenden Kern schützt. John[2]) stellte schon 1819 fest, dass Jahrhunderte alte, ja sogar altrömische Mörtel nur einen Teil ihres Calciumgehalts in Form von Karbonat enthalten.

Die rein chemische Untersuchung des erhärteten Zements genügt, wie schon erwähnt wurde, nicht, um den Erhärtungsvorgang kennen zu lernen, insbesondere ist es unzulässig, auf Grund des dabei erhaltenen Befunds chemische Formeln für den Erhärtungsvorgang aufzustellen, denn es sind gar nicht alle Bestandteile des Zements in gleicher Weise am Erhärtungsvorgang beteiligt. Es musste also auch hier das Mikroskop zur Untersuchung herangezogen werden. Die wichtigste Tatsache, welche sich dabei ergab, war, dass der erhärtete Zement

[1]) Die von Ljamin zur quantitativen Bestimmung des freien Kalkhydrats verwendeten Methoden sind nicht einwandfrei.

[2]) „Über Kalk und Mörtel", 1819.

Digitized by Google

stets grössere Mengen von Kalkhydrat enthält. Michaëlis[1]) dürfte der erste gewesen sein, welcher die Kalkhydratkristalle direkt beobachtet hat; ein kristallisiertes Silikat konnte er nicht wahrnehmen. Dagegen beobachtete Daubrée[2]) in altrömischem Mauerwerk Kriställchen eines wasserhaltigen Monocalciumsilikats, welchem er die Formel $CaO . SiO_2 . 2 H_2O$ zuschreibt. Das Vorhandensein von Kalkhydrat wurde später von Erdmenger[3]), Glinka[4]), Le Chatelier und Törnebohm bestätigt.

Le Chatelier[5]) unterscheidet hauptsächlich zwei Teile des erhärteten Zements: die Kristalle von Kalkhydrat und eine scheinbar amorphe Masse, welche er als kristallwasserhaltiges Monocalciumsilikat anspricht.

Die Kristalle von Kalkhydrat lassen sich als hexagonale Lamellen schon mit der Lupe erkennen, sie sind oft mehrere Millimeter breit und konnten für die Analyse mechanisch entfernt werden. Die beträchtlichen Dimensionen dieser Kristalle beweisen, wenn man zugleich die geringe Löslichkeit des Kalkhydrats in Betracht zieht, dass ihre Bildung das Resultat einer sehr langsam verlaufenden Reaktion ist, dass es sich also nicht etwa um einfache Hydratisierung von Calciumoxyd handeln kann. Das Wachstum der Kristalle verfolgte Le Chatelier und stellte fest, dass dazu mehrere Monate erforderlich sind.

Das hydratisierte Monocalciumsilikat erscheint unter dem Mikroskop als weissliche, kaum durchscheinende Masse, ohne Zeichen einer Kristallisation. Le Chatelier nimmt an, dass dieses Silikat aus einem Netzwerk feiner Kristallnadeln besteht, welche nach allen Richtungen durcheinander gelagert sind, so dass der Dünnschliff keine Kristallisation erkennen

---

[1]) J. 1878.
[2]) Bulletin géologique Français 16.
[3]) T. Z. 1880.
[4]) P. 1885.
[5]) Mortiers hydrauliques. S. 71.

Digitized by Google

lässt. Er verfolgte nämlich den Gang der Erhärtung unter dem Mikroskop, unter Fernhaltung der Kohlensäure der Luft. Nach zwei bis drei Tagen beobachtete er Kristalle von Kalkhydrat und ausserdem in manchen Fällen ausserordentlich feine Nadeln, durch deren späteres Wachstum die scheinbar amorphe Masse entsteht; meist liess sich jedoch nur eine faserige Masse erkennen, durch Aneinanderlagerung vieler Nädelchen gebildet. Den direkten Beweis dafür, dass diese Masse aus einem kristallwasserhaltigen Monocalciumsilikat besteht, vermag Le Chatelier nicht zu erbringen. Dieselbe wird durch Ammonsalze zersetzt, wobei Flocken von gelatinöser Kieselsäure zurückbleiben, jedenfalls liegt also ein Silikat vor. Da nun das hydratisierte Monocalciumsilikat das einzige ist, welches sich synthetisch darstellen lässt und bei Gegenwart von Kalkwasser beständig ist (vgl. S. 45), so hat die Annahme, dass dieses Salz vorliegt, ausserordentlich viel Wahrscheinlichkeit. Le Chatelier schreibt die Formel desselben $CaO . SiO_2 . 2{,}5\, H_2O$.

Neben diesen beiden Hauptbestandteilen des erhärteten Zements beobachtete Le Chatelier an manchen Stellen Überreste gröberer Zementkörner, kenntlich an dem fast unverändert gebliebenen Celit, welcher auch die Umrisse der Alitkristalle noch erkennen liess.

Endlich zeigten sich in verschiedenen Entfernungen voneinander kuglige Abscheidungen, die Le Chatelier für hydratisiertes Tricalciumaluminat $3\,CaO . Al_2O_3 . 12\,H_2O$ hält, doch handelt es sich hier um eine blosse Vermutung.

Törnebohm[1]) untersuchte die einzelnen Mineralien des Zementklinkers bezüglich ihres Verhaltens gegen Wasser. Es ergab sich, dass Belit, Celit und Felit im allgemeinen nicht verändert werden, sie finden sich intakt selbst in mehr als zwanzigjährigen, erhärteten Zementen, nur in vereinzelten Fällen wurden am Felit gelbliche Ränder beobachtet.

---

[1]) Die Petrographie des Portlandzements. Stockholm 1897.

Digitized by Google

Die Alitkristalle dagegen werden durch Wasser vollständig zersetzt, allerdings nur dann, wenn der Zement in sehr fein gepulvertem Zustand zur Verwendung kommt. Alitkörnchen von mehr als 0,02 mm Durchmesser werden nach Törnebohm durch Wassermengen, wie sie praktisch zur Verwendung kommen, nicht mehr vollständig zersetzt, wenigstens nicht bei Abwesenheit von Kohlensäure. An Stelle eines grösseren Alitkristalls zeigt sich, nachdem das Wasser einige Zeitlang gewirkt hatte, ein Kernchen von noch unzersetztem Alit und um dieses herum einen Hof von farbloser Substanz, welche nicht oder nur wenig auf das polarisierte Licht wirkt und sehr schwaches Lichtbrechungsvermögen besitzt. Die Breite dieses Hofs beträgt 0,005 bis 0,01 mm. Kleinere Alitkörnchen werden vollständig zersetzt.

Törnebohm nimmt mit Le Chatelier hydratisiertes Calciumsilikat und Kalkhydrat als wesentliche Bestandteile des erhärteten Zements an. Daneben glaubt er, dass auch Aluminiumhydroxyd vorhanden sei, während er das Vorkommen hydratisierter Calciumaluminate (s. o.) wegen deren leichter Zersetzlichkeit für ausgeschlossen hält. Ebenso erscheint das Auftreten von amorpher Kieselsäure, das manche Theorien voraussetzen, unwahrscheinlich, da ja stets überschüssiges Kalkhydrat vorhanden ist und experimentell nachgewiesen wurde, dass beim Zusammenbringen von reaktionsfähiger Kieselsäure mit Kalkhydrat ein hydratisiertes Monocalciumsilikat entsteht (vgl. S. 45).

Den Erhärtungsvorgang hätten wir uns nach Törnebohm so zu denken, dass die frischen Bruchflächen der Alitkristalle zuerst vom Wasser angegriffen werden und zwar um so stärker, je mehr das Wasser Kohlensäure enthält. Der entstehende gelatinöse, durch Wasseraufnahme quellende Überzug bewirkt dann schon einen gewissen Zusammenhang der Masse, allmählich nimmt dieselbe kristalline Beschaffenheit an und zuletzt scheiden sich Kalkhydratkristalle ab, die alle Hohlräume vollends ausfüllen.

Digitized by Google

Tomei[1]) hat ebenfalls den erhärteten Zement mikroskopisch untersucht, wohl ohne die Arbeiten seiner Vorgänger auf diesem Gebiet zu kennen. Es spricht die scheinbar amorphe „glasartige" Masse für hydratisierte Kieselsäure an. Auch Hauenschild[1]), welcher sich mit derselben Frage beschäftigte, kannte Le Chateliers und Törnebohms Arbeiten nicht. Er fand, dass durch Wasser die einzelnen Bestandteile des Zements nur oberflächlich zersetzt und in eine kolloidale verkittende Masse eingehüllt werden, welche allmählich kristalline Beschaffenheit annimmt.

Abbinden und Erhärten des Zements.

Die Untersuchung des erhärteten Zements hat ergeben, dass derselbe zwei Hauptbestandteile enthält: der eine ist Kalkhydrat, der andere höchst wahrscheinlich ein kristallwasserhaltiges Monocalciumsilikat, daneben findet man unveränderte Bestandteile des wasserfreien Zements: Celit, Belit und Felit. Von den zahlreichen Theorien, welche sich mit der Erhärtung des Portlandzements beschäftigen, steht ein Teil mit diesem Befund im Widerspruch und ist somit zu verwerfen. Die Erhärtung des Portlandzements im weiteren Sinn teilt man gewöhnlich etwas willkürlich in „Abbinden" und „eigentliche Erhärtung". Das Abbinden gilt als abgeschlossen, wenn ein leichter Druck (mit dem Fingernagel oder der Vicatschen Nadel) keine Formänderung mehr in der Zementmasse hervorbringt. Vom praktischen Standpunkt aus ist diese Einteilung ohne weiteres gerechtfertigt, denn für die Verwendung eines Zements ist es wichtig, die Bindezeit desselben zu kennen. Häufig wird es nun aber als ganz selbstverständlich betrachtet, dass dem Abbinden und dem eigentlichen Erhärten auch zwei verschiedene chemische Reaktionen entsprechen müssten, wofür der Beweis noch keineswegs erbracht ist. Die neuerdings von Jordis und Kanter[2]) geäusserte

[1]) P. 95.

[2]) Z. f. angew. Ch. 1903. H. 20 u. 21.

Digitized by Google

Ansicht, dass das Abbinden nichts anderes sei, als der Beginn der Erhärtung, beziehungsweise die eigentliche Erhärtung nichts anderes, als ein fortgesetztes Abbinden, verdient deshalb jedenfalls Beachtung. Die Tatsache, dass die Wärmeentwicklung bei der Erhärtung (s. S. 87) gewöhnlich zwei Maxima aufweist, welche zeitlich ziemlich weit auseinanderliegen können, lässt sich allerdings mit der ersten Annahme besser vereinigen. Neben den Hauptreaktionen finden jedenfalls noch eine Reihe von Nebenreaktionen statt, wie die Lösung der Alkalien, die Einwirkung der Kohlensäure, wodurch das Studium der Erhärtung erschwert wird. Aber auch wenn wir alle dabei stattfindenden chemischen Reaktionen genau kennen würden, so wäre damit der Vorgang selbst noch nicht erklärt. Neben dem chemischen Vorgang darf eben der mechanische nicht vergessen werden.

Le Chatelier nimmt an, dass die Erhärtung bei allen Mörteln, also auch bei Gips, Sorelzement und anderen Bindemitteln insofern übereinstimmend erfolgt, als man die Vorgänge der Hydratisierung der Kristallisation und der eigentlichen Erhärtung unterscheiden kann. Da die Verhältnisse beim Portlandzement zu kompliziert sind, so studierte er den Erhärtungsvorgang zuerst am Gips und an Barytzementen. Seine hochinteressanten Arbeiten auf diesem Gebiet sollen hier nur soweit herangezogen werden, als sich die Resultate direkt für die Chemie des Portlandzements verwerten lassen.

Der Kristallisation, welche man bei der Erhärtung der verschiedenen Mörtel direkt beobachten kann, muss jedenfalls Lösung vorausgegangen sein. Diese Tatsache hat bezüglich des Portlandzements noch nicht allgemeine Anerkennung gefunden. So schreibt z. B. Rohland[1]): „Es steht jedenfalls so viel fest, dass es sich bei dem Erhärtungsprozess um Reaktionen zwischen Stoffen im festen Aggregatzustande bei gewöhnlicher Temperatur untereinander handelt, welche diese Reaktions-

[1]) Der Portlandzement vom phys.-chem. Standpunkte. Leipzig 1903.

Digitized by Google

fähigkeit einem vorausgegangenen pyrochemischen Zustande verdanken.“ Er vergleicht diese Reaktionen mit den von Ostwald beschriebenen Farbenänderungen in durch Mangan entfärbten Gläsern. Gegen eine der Erhärtung vorausgehende Lösung scheint nun allerdings bei allen Mörteln die verhältnismässig geringe Wassermenge zu sprechen, welche zum Anmachen verwendet wird. Beim Gips würde z. B. ein Zusatz von 50% Wasser nur etwa $\frac{1}{1000}$ von der Gipsmenge auflösen können, mit welcher es vermischt wird. Das gelöste Salz muss sich also abscheiden, so dass neue Anteile in Lösung gehen können. Beim Gips liegt der Grund dieser Erscheinung darin, dass eine gesättigte Lösung der wasserärmeren Form $CaSO_4 . {}^1/_2 HO$ in Beziehung auf die wasserreichere Form $CaSO_4 . 2 H_2O$ übersättigt ist. Diese beginnt sich abzuscheiden und in demselben Mass geht die wasserärmere Form in Lösung. Dasselbe hat Le Chatelier für das Baryumsilikat experimentell bewiesen. Wenn sich dasselbe hydratisiert, so entsteht eine übersättigte Lösung, aus welcher sich die wasserhaltige Form abscheidet. Ähnliche Beobachtungen machte Le Chatelier beim Sorelzement: Aus Zinkoxyd und konzentrierter Chlorzinklösung oder Magnesiumoxyd und konzentrierter Chlormagnesiumlösung entsteht zuerst eine übersättigte Lösung des betreffenden Oxychlorids. Die Kristallisation, welche das Abbinden aller mit Wasser erhärtenden Körper begleitet, rührt also von der vorausgegangenen Bildung einer übersättigten Lösung her. Die Bildung solcher Lösungen hat ihren Grund in der verschiedenen Löslichkeit der Stoffe, welche vor der Einwirkung des Wassers vorhanden sind und derjenigen, die beim Abbinden entstehen.

Die Bildung übersättigter Lösungen beeinflusst die Form der Kristalle, welche aus denselben abgeschieden werden. Dieselben zeigen unter diesen Bedingungen häufig abnorm langgestreckte Formen. Le Chatelier konnte dies für Natriumacetat, -sulfat und -hyposulfit nachweisen. Diese Nadeln

Digitized by Google

pflegen sich um einen Mittelpunkt zu gruppieren, indem sie sich mit einem ihrer Enden verbinden. Die Geschwindigkeit der Kristallisation ist um so grösser, je leichter der betreffende Stoff in Wasser löslich ist: sie ist beim Gips grösser, als bei Calciumsilikaten. Mit alkoholhaltigem Wasser erhärtet der Gips langsamer, weil er darin schwerer löslich ist, als in reinem Wasser.

Die durch die Kristallisation bedingte Erhärtung des Portlandzements und anderer Mörtel beruht auf der Kohäsion der Kristalle und auf ihrer gegenseitigen Adhäsion.

Die Adhäsion hängt von verschiedenen Faktoren ab, insbesondere von der chemischen Zusammensetzung der sich berührenden Stoffe (Gipskristalle haften z. B. an Glas fast gar nicht, Baryumsilikatkristalle dagegen sehr fest), aber auch von der physikalischen Beschaffenheit der sich berührenden Flächen. Bei Kristallen derselben Art ist die Adhäsion im allgemeinen wesentlich geringer, als die Kohäsion. Die Wirkung der Oberflächenbeschaffenheit zeigt sich z. B. bei der Adhäsion an Sand: Rauher Sand gibt besseren Mörtel als glatter, weil die Berührungsflächen im ersteren Fall grösser sind, auch weil bei glatter Oberfläche sich einmal entstandene Spalten leichter fortpflanzen.

Für die Ausdehnung der Berührungsfläche kommt die Form der gebildeten Kristalle, das Volum der Hohlräume und die Verteilung dieser Hohlräume in Betracht. Die bei der Erhärtung des Portlandzements entstehenden Silikatkristalle bilden, wie Le Chatelier festgestellt hat, lange Nadeln und diese Form ermöglicht sehr grosse Berührungsflächen, ist also für die Erhärtung günstig. Diese Nadeln werden um so feiner, je stärker die Übersättigung der Lösung ist, aus welcher sie sich abscheiden. Die Übersättigung wird aber nach Le Chatelier eine um so stärkere, je feiner die Mahlung des Zements ist. Die Kristallzentren sind dann seltener, die einzelnen Kristallnadeln werden länger. Zemente, welche längere Zeit an feuchter Luft gelegen haben, geben sehr

Digitized by Google

schlechte Resultate, obgleich vielleicht nur einige Prozente der Zementmasse hydratisiert sind. Durch die Gegenwart von Kristallkeimen ist dann die Bildung einer übersättigten Lösung erschwert und die Zentren, von denen die Kristallisation ausgeht, werden häufiger, die Kristalle dicker.

Was die chemischen Reaktionen bei der Erhärtung des Portlandzements betrifft, so ist besonders zu beachten, dass dieselben alle nur bis zu einem gewissen Gleichgewichtszustand verlaufen können, was in neuerer Zeit besonders von Jordis und Kanter[1]) hervorgehoben wurde. Es ist anzunehmen, dass aus einem stark basischen Calciumsilikat und Wasser dasselbe Produkt resultiert, wie aus einem Gemenge der entsprechenden Mengen von reaktionsfähiger Kieselsäure, Kalkhydrat und Wasser. Ersterer Fall entspricht der Erhärtung des Portlandzements, letzterer etwa der von Puzzolankalkmörteln. Die erhärteten Zemente dürften in beiden Fällen dieselben Hauptbestandteile enthalten, nämlich hydratisiertes Monocalciumsilikat und Kalkhydrat.

Alle Salze, welche im wasserfreien Portlandzement vorhanden sind oder sein können, sind Salze schwacher Säuren (SiO_2, Al_2O_3), werden also durch Wasser in sehr weitgehendem Masse hydrolytisch gespalten. E. Schwarz[2]) vermutet deshalb, dass bei der Erhärtung Tonerde und Eisenoxydhydrat, sowie Kieselsäure in amorphem Zustand abgeschieden werden. Bezüglich der Kieselsäure ist diese Annahme jedoch unwahrscheinlich, wie schon weiter oben ausgeführt wurde. Was die Abscheidung der kristallisierten Verbindungen betrifft, so bemerkt Schwarz, dass dieselbe hier, wie in anderen Fällen zuerst in einer unbeständigen Form erfolgen wird, die sich manchmal sehr langsam in die beständige, schwerer lösliche verwandelt. Da bei höherer Temperatur oft andere Formen beständig sind, als bei Zimmertemperatur, so wird dadurch der Wert der Zementprüfung in der Hitze in Frage gestellt.

[1]) Z. f. angew. Ch. 1903. H. 20 u. 21.

[2]) T. Z. 1905. S. 1330.

Digitized by Google

Von den zahlreichen Theorien über die bei der Erhärtung des Portlandzements stattfindenden chemischen Reaktionen sollen die älteren, welche zum Teil auf blosser Vermutung beruhen und vielfach mit den Befunden bei der mikroskopischen Untersuchung des Zementklinkers und des erhärteten Zements im Widerspruch stehen, hier nur gestreift werden, um so mehr, da dieselben schon im historischen Teil Berücksichtigung gefunden haben.

Fuchs[1]) glaubt, das im Klinker vorhandene freie Calciumoxyd verbinde sich bei der Erhärtung mit der Kieselsäure zu Monocalciumsilikat, Pettenkofer[2]) ist derselben Ansicht. Rivot und Chatoney[3]) nehmen die Bildung von wasserhaltigem Bicalciumsilikat und Tricalciumaluminat an. Nach Fremy[4]) ist die Erhärtung teils auf Hydratisierung von Calciumaluminaten, teils auf eine Vereinigung von Calciumhydroxyd mit Calcium- und Aluminiumsilikaten zurückzuführen.

Zulkowsky[5]) hält basisches Calciummetasilikat für den wichtigsten Bestandteil des Klinkers, welcher durch Wasser in Monocalciumsilikat und Kalkhydrat zerlegt wird. $SiO<^{OCa}_{OCa}>O + H_2O = SiO<^{O}_{O}>Ca + Ca(OH)_2$. Das entstehende Monocalciumsilikat besitzt Quellungsvermögen, besonders bei Gegenwart von Kalkhydrat. Dadurch werden die Poren in der Zementmasse ausgefüllt. Auf die Anfechtbarkeit der Hydratwasserbestimmung Zulkowskys wurde schon oben hingewiesen. Dass die Menge des aufgenommenen Wassers, welche man bei technischen Zementen beobachtet, mit der Formel Zulkowskys besser, als mit anderen übereinstimmt (dieselbe erfordert 9,45 % Wasser, die andern meist wesentlich mehr), spricht eher gegen seine Theorie, als für dieselbe, da

[1]) Gesammelte Werke. S. 97 u. 132.
[2]) Dingl. Polyt. J. 152. (1849).
[3]) An. d. m. 5. Ser. Bd. 9. (1856) S. 505.
[4]) C. r. 60 (1865) S. 993; 67. (1868) S. 1205.
[5]) Zur Erhärtungstheorie der hydraulischen Bindemittel. Berlin 1901.

Digitized by Google

ja nicht die ganze Zementmasse, sondern nur der Alit an der Erhärtung teilnimmt.

Michaëlis[1]) macht in einer seiner älteren Arbeiten die Annahme, dass bei der Erhärtung ein Kalkhydrosilikat entstehe, das schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft Konstitutionswasser verlieren und dadurch allmählich zerstört werden könne. Der erhärtete Zement soll folgende Bestandteile aufweisen: 1. Ein basisches Kalksilikat von der Zusammensetzung $5\,CaO\,.\,3\,SiO_2 + 5\,H_2O$ (dies hatte schon Heldt angenommen). 2. Ein Calciumaluminat(ferrit) $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ $(Fe_2O_3) + 3\,H_2O$. 3. Kalkhydrat. Unter dieser Voraussetzung berechnet Michaëlis für einen Durchschnittszement die Formel $246\,(3\,CaO\,.\,R_2O_3 + 3\,H_2O) + 661\,(5\,CaO\,.\,3\,SiO_2 + 5\,H_2O) + 93\,Ca(OH)_2$.

O. Rebuffat[2]) glaubt, dass sich die Erhärtungsreaktion im wesentlichen durch folgende Formel ausdrücken lässt, welcher sich auch A. Meyer[3]) anschliesst:

$$2\,(3\,CaO\,.\,SiO_2) + 3\,H_2O = 2\,(2\,CaO\,.\,SiO_2)\,H_2O + 2\,Ca\,(OH)_2.$$

Sehr kieselsäurereiche Zemente enthalten nach Rebuffat etwas Monocalciumsilikat, dieses hydratisiert sich nicht, aber es wirkt auf die vorhandenen Aluminate unter Bildung eines Doppelsilikats, dadurch soll die grössere Widerstandsfähigkeit solcher Zemente dem Meerwasser gegenüber erklärt werden.

Gegen die bisher erwähnten Theorien spricht der Umstand, dass nach den Untersuchungen von Le Chatelier, Jordis und Kanter nur ein wasserhaltiges Monocalciumsilikat bei Gegenwart von Kalkwasser beständig ist. Es hat also viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich, ein solches neben Kalkhydrat als wesentlichen Bestandteil des erhärteten Zements anzunehmen.

---

[1]) Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1880. S. 194.

[2]) Studii sulla constitutione dei cementi idraulici. Palermo 1898. Gazzetta chimica italiana 28. (1898) II.

[3]) T. Z. 1902. Nr. 144.

Digitized by Google

Schon Winkler[1]) hatte die Ansicht ausgesprochen, bei der Erhärtung des Portlandzements zerfalle ein stark basisches Silikat in freien Kalk und „solche Verbindungen von Calciumoxyd mit Kieselsäure und Calciumoxyd mit Tonerde, die sich auf nassem Weg zwischen den genannten Körpern bilden können". Nun werden zwar durch überschüssiges Wasser alle Calciumsilikate und noch leichter die Aluminate vollständig zersetzt, bei Gegenwart von Kalkwasser sind dagegen nach Le Chatelier die Verbindungen $CaO.SiO_2 + 2{,}5\ H_2O$, $3\ CaO.Al_2O_3 + 12\ H_2O$ und $3\ CaO.Fe_2O_3 + 12\ H_2O$ beständig. Die Existenz der beiden letzteren Verbindungen ist jedoch sehr fraglich (vgl. S. 65). Was das Monocalciumsilikat betrifft, so ist die Zahl der Wassermoleküle noch nicht sicher. Kanter hat z. B. ein Salz von der Zusammensetzung $CaO.SiO_2 + 1{,}1\ H_2O$ dargestellt.

Nach Le Chatelier bildet Tricalciumsilikat den Hauptbestandteil des wasserfreien Zements und bei der Erhärtung findet im wesentlichen folgende Reaktion statt:

$$3\ CaO.SiO_2 + aq = CaO.SiO_2.2{,}5\ H_2O + 2\ Ca(OH)_2.$$

Von den verschiedenen für diesen Vorgang angenommenen Reaktionen dürfte diese der Wirklichkeit am nächsten kommen. Mit Rücksicht darauf, dass die Alitkristalle Tonerde enthalten, wird jedoch die Formel noch etwas modifiziert werden müssen. Ebenso ist, wie schon erwähnt, der Kristallwassergehalt des entstehenden Monocalciumsilikats vielleicht kleiner, als ihn die Formel verlangt.

Büsing und Schumann haben gegen die Le Chateliersche Formel den Einwand erhoben, dieselbe verlange viel mehr Wasser (26,2 %), als man im erhärteten Zement findet (selten mehr, als 12—14 %). Die Wasserbestimmung in Handelszementen gibt aber über diese Verhältnisse gar keinen Aufschluss, da man ja nicht weiss, wieviel Alit dieselben enthalten und ob die Alitkristalle vollständig zersetzt worden sind.

[1]) J. pr. Ch. 67, 444.

Digitized by Google

Erst Versuche mit Zementen, die nur aus Alit bestehen, unter gleichzeitiger Untersuchung der Produkte mit dem Mikroskop könnten zu einer Widerlegung bezw. Verbesserung der Formel von Le Chatelier führen.

Die erste Stufe der Erhärtung, das Abbinden, führt Le Chatelier auf die Bildung des hydratisierten Tricalciumaluminats $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,12\,H_2O$ zurück, da Calciumaluminate rascher hydratisiert werden, als Calciumsilikate. Da jedoch der Nachweis von hydratisiertem Calciumaluminat im erhärteten Zement noch nicht mit Sicherheit erbracht ist, ja noch nicht einmal die Darstellung einer solchen Verbindung (s. S. 65), so ist dieser Teil der Le Chatelierschen Theorie noch sehr unsicher. Hydratisiertes Calciumferrit kann jedenfalls beim Abbinden nicht entstehen, wie schon Le Chatelier ausführt, denn dieses müsste durch Kohlensäure unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzt werden, welch letzteres an der braunen Farbe leicht zu erkennen wäre. Mit Le Chatelier nahmen A. Meyer[1]) und Ljamin[2]) die Hydratisierung von Calciumaluminaten als Ursache des Abbindens an. Dabei bedient sich übrigens letzterer Forscher noch der älteren, von Le Chatelier selbst inzwischen als unwahrscheinlich verlassenen Formel $4\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,12\,H_2O$.

Richardson[3]) nimmt an, dass die Einwirkung von Wasser auf Portlandzement zuerst eine Zersetzung der Aluminate bewirkt, wodurch nach kurzer Zeit Kalkhydrat auskristallisiert, das die nicht zersetzten Zementteilchen miteinander verkittet.

Eine andere Theorie zur Erklärung des Abbindens hat Michaëlis[4]) aufgestellt. Bei diesem Vorgang soll nämlich eine Quellung stattfinden, welche man auch beobachtet, wenn Kieselsäure mit Kalkwasser unter bestimmten Bedingungen in Berührung steht. Die Bildung kolloidaler Stoffe

[1]) B. 7. 159.
[2]) T. Z. 1902. S. 874.
[3]) Bm. 1905. S. 117. Engineering News 53 (1905). S. 84.
[4]) P. 1899.

Digitized by Google

gibt dann eine Erklärung dafür, dass im Wasser (besonders Meerwasser) gelöste Stoffe nicht in das Innere der Zementmasse eindringen können. Die „Quellungstheorie“ wird von einigen Autoren bestätigt, sie steht in Übereinstimmung mit Le Chateliers Angaben über das ausserordentlich grosse Volum der von ihm durch Fällung hergestellten Calciumsilikate und mit Zulkowskys Angabe über das Monocalciumsilikat. Andere konnten jedoch die Quellungserscheinungen nicht reproduzieren und verwerfen die Theorie, so z. B. Erdmenger in seinen „Zementplaudereien“ [1]). Leider weiss man eben noch nicht, ob diese Quellung einem bestimmten Calciumsilikat zukommt, bezw. man kennt die genauen Bedingungen noch nicht, unter welchen dieselbe eintreten muss [2]). Dass aber die Abscheidung gallertartiger Stoffe während der Erhärtung stattfindet, ist sehr wahrscheinlich. Vielleicht könnte sich unter diesen auch Tonerdehydrat befinden.

Da es unmöglich ist, zwischen dem chemischen Vorgang des Abbindens und dem des Erhärtens eine scharfe Grenze zu ziehen, so ist auch die Bestimmung der Bindezeit mit grossen Schwierigkeiten verbunden. Abgesehen davon, dass die Bindezeit von äusseren Bedingungen in bedeutendem Masse abhängt, ist es nicht leicht, den Zeitpunkt genau festzustellen, wo ein Zement durch leichten Druck mit dem Fingernagel oder der Vicatschen Nadel nicht mehr deformiert wird. Vielleicht dürften Bestimmungen des elektrischen Leitungswiderstands während des Abbindens ein besseres Mittel zur Bestimmung der Bindezeit abgeben. Derselbe erfährt nach dem Anmachen des Zements mit Wasser zuerst eine starke Abnahme, beim Beginn des Abbindens bleibt er kurze Zeit konstant, nimmt dann weiter ab und schliesslich („eigentliches Erhärten“) rasch zu. Ein anderes Hilfsmittel, welches von Tetmajer [3]) schon im Jahre 1883, später von

[1]) T. Z. 1901. S. 1283.

[2]) Vergl. auch Jordis und Kanter T. Z. 1905. S. 217.

[3]) Deutsche Töpfer- und Ziegler-Zeitung 1883. S. 234.

Digitized by Google

Le Chatelier[1]), Schoch[2]), Gary[3]) und anderen benützt wurde, ist das Thermometer. Nach dem Anrühren des Zements mit Wasser bleibt die Temperatur ganz kurze Zeit unverändert, dann steigt das Thermometer rasch, um schliesslich langsam wieder zu fallen. Le Chatelier nimmt an, dass in der ersten Periode eine übersättigte Lösung entsteht, wobei die Temperatur konstant bleibt und dass das Steigen der Temperatur den Beginn der Kristallisation anzeigt. Neuerdings sind zur Verfolgung des Abbindeprozesses selbstregistrierende Thermometerapparate konstruiert worden, welche gewöhnlich zwei Maxima der Wärmeentwicklung anzeigen. Michaëlis[4]) führt das erste derselben auf die Hydratisierung der Aluminate, das letztere auf die der Silikate zurück. Die weitere Anwendung dieser Untersuchungsmethode auf einfach zusammengesetzte (d. h. nur aus CaO, Al_2O_3, SiO_2 bestehende) Zemente dürfte von Interesse sein.

Auf die Dauer des Abbindens ist neben der chemischen Zusammensetzung, der Mahlfeinheit und Porosität des Zements die Menge und Temperatur des zum Anmachen verwendeten Wassers, sowie die Lufttemperatur von grossem Einfluss. Die Ermittlung der Bindezeit soll nach den deutschen Normen von 1886 bei einer Temperatur des Wassers und der Luft von 15—18° vorgenommen werden. Obgleich diese Grenze schon etwas zu weit gezogen sein dürfte, wird sie wohl in der Technik nicht bei allen Proben genau eingehalten. Bei manchen von den so häufig beobachteten Änderungen der Bindezeit wären wohl die gefundenen Unterschiede kleiner gewesen, wenn die Bestimmung immer genau unter denselben

[1]) Mortiers hydrauliques. S. 87.

[2]) P. 1895.

[3]) P. 1904 und 1905. Bei Schnellbindern steigt nach Gary die Temperatur rasch von 16° auf etwa 36° und fällt dann wieder. Der Zement soll abgebunden haben, wenn das Thermometer den höchsten Punkt erreicht hat. Diese Abgrenzung hat etwas Willkürliches, wie übrigens jede scharfe Abgrenzung zwischen „Abbinden“ und „eigentlichem Erhärten“.

[4]) P. 1905.

Digitized by Google

Bedingungen erfolgt wäre. Dyckerhoff[1]) fand, dass ein Zement, der bei 15° in $^1/_2$ Stunde abband, bei 8° $2^1/_2$ Stunden brauchte. Den grossen Einfluss der verwendeten Wassermenge zeigen Versuche von Heintzel[2]). Die Bindezeit eines und desselben Zements betrug bei Anwendung von $33^1/_3$% Wasser $9^1/_4$ Stunden, mit 30% $7^1/_4$ Stunden, mit 26,5% 4 Stunden. Es leuchtet auch ohne weiteres ein, dass die Kristallisation bei Anwendung kleinerer Wassermengen früher beginnen muss.

Es lassen sich keine allgemeinen Beziehungen zwischen der Bindezeit eines Zements und seinen sonstigen Eigenschaften aufstellen. Im allgemeinen liefert tonerde- und alkalireiches Material rasch bindenden Zement, auch bindet meist schwach gebrannter Zement rascher, als stark gebrannter, doch gibt es namentlich für die letztere Regel sehr zahlreiche Ausnahmen. Rohland nimmt an, dass in solchen Fällen chemische Ursachen den mechanischen entgegenwirken. Gerade bei sehr starkem Brennen im Drehrohrofen werden nun häufig sehr rasch bindende Zemente erhalten, während dieselbe Mischung im Ringofen ein langsam bindendes Produkt ergibt[3]). Vielleicht wäre es denkbar, dass solche Zemente, welche zwar bei sehr hoher Temperatur, aber auch innerhalb sehr kurzer Zeit gebrannt worden sind, infolge unvollkommener Mischung noch kleine Reste von freiem Calciumoxyd enthalten, welches das rasche Abbinden veranlasst. Dass der Drehrohrofenzement durch Behandlung der Klinker mit überhitztem Wasserdampf[4]) langsamer bindend wird, spricht für diese Erklärung.

Durch Lagern wird der Portlandzement im allgemeinen langsamer bindend. Man führt dies gewöhnlich auf die dabei

---

[1]) P. 1880.

[2]) P. 1881.

[3]) Schott P. 1905.

[4]) P. 1905. Dieses angeblich „neue englische Verfahren“ wurde schon 1901 von E. Schwarz (T. Z. 1901, S. 888) empfohlen. Eine Behandlung der noch heissen Klinker mit Dampf hatte Erdmenger 1889 vorgeschlagen.

Digitized by Google

stattfindende Hydratisierung des freien Calciumoxyds zurück. Schwerer zu erklären ist die ebenfalls ziemlich häufig beobachtete Erscheinung, dass die Bindezeit beim Lagern abnimmt[1]). Die „Selbstfeinung", welche zur Erklärung herangezogen werden kann, wurde schon weiter oben (S. 113) erwähnt.

Richardson[2]) nimmt an, dass bei tonerdereichen Zementen besonders bei Lagerung in der Wärme Konstitutionsänderung unter Bildung von freiem Calciumaluminat stattfinden kann.

Tomei[3]) glaubt die Änderungen der Bindezeit dem Einfluss der Kohlensäure der Luft zuschreiben zu müssen. Er fand, dass Zemente, welche beim Lagern langsamer bezw. rascher bindend werden, durch Überleiten von Kohlensäure dieselbe Änderung erfahren. Eine Erklärung der Erscheinung ist damit natürlich noch nicht gegeben.

Rohland[4]) führt das „Umschlagen" der Bindezeit beim Lagern auf die Bildung positiver oder negativer Katalysatoren in der Zementmasse zurück. Die Hydratationsgeschwindigkeit des Portlandzements wird nämlich, wie Rohland an einer Reihe von Beispielen zeigt, durch Zusatz von sehr geringen Mengen fremder Stoffe oft sehr erheblich geändert und zwar besteht ein Parallelismus zwischen der Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Vergrösserung des Lösungsdrucks bezw. deren Verzögerung und der Verminderung des Lösungsdrucks. Die zugesetzten Salze werden von Rohland einfach als Katalysatoren bezeichnet, obgleich die meisten derselben nicht unverändert im erhärteten Zement vorhanden sein dürften[5]).

---

[1]) Rohland glaubt, dieser Fall trete sogar häufiger ein, als der umgekehrte. Es ist aber in Betracht zu ziehen, dass ein Fall, wo ein Langsambinder sich in einen Raschbinder verwandelt, schon als Ausnahmefall eher zur Sprache gebracht wird und wohl auch leichter zu einer Beanstandung des Produkts führen kann.

[2]) Bm. 1905.

[3]) P. 1880.

[4]) Der Portlandzement vom physik.-chem. Standpunkt. Leipzig 1903.

[5]) Nebenbei sei hier bemerkt, dass Rohland den Alit für einen Bestandteil des erhärteten Zements hält.

Digitized by Google

Beschleuniger verringern, Verzögerer erhöhen die Festigkeit des Produkts. Beschleunigend wirkt z. B. Soda. Dies lässt sich ganz einfach chemisch erklären. Der Alit[1]) wird ja auch durch kohlensäurehaltiges Wasser rascher angegriffen, als durch reines Wasser. Wir haben es also mit einer Wirkung des Anions der Kohlensäure zu tun.

In derselben Weise wird vielleicht das rasche Abbinden alkalireicher Zemente zu erklären sein. Das Alkalisilikat, welches dieselben enthalten, löst sich rasch in Wasser und wird durch die Kohlensäure der Luft in Karbonat verwandelt, welch letzteres eine raschere Zersetzung des Alits bewirkt.

Sulfate wirken verzögernd auf das Abbinden. In der Technik wird gewöhnlich durch einen Zusatz von $^1/_2$ bis 2% ungebranntem Gips die Bindezeit verlängert. Die Wirkung des Gipses beruht wahrscheinlich auf der Bildung einer Doppelverbindung von Calciumaluminat und Calciumsulfat (S. 70), da diese Verbindung sehr reich an Kristallwasser ist, so treiben tonerdereiche Zemente bei reichlichem Gipszusatz und Wassererhärtung (s. u.). Vielleicht wird auch durch die entstehende Gipslösung der Alit langsamer angegriffen, als durch reines Wasser, das noch kein Calciumion enthält.

Büsing und Schumann[2]) nehmen an, dass der Gips sich beim Anmachen des Zements im Mörtelwasser löse und hierauf in äusserst feiner Verteilung auf den Zementteilchen wieder niederschlage und dieselben so der chemischen Einwirkung des Wassers schwerer zugänglich mache.

Viele Fälle von plötzlichen und sehr bedeutenden Änderungen der Bindezeit, wie sie z. B. Rohland[3]) mitteilt, können zur Zeit noch nicht erklärt werden. Es darf aber wohl die Frage aufgeworfen werden, ob hier stets genau unter denselben Versuchsbedingungen gearbeitet worden ist.

---

[1]) E. Schwarz (T. Z. 1905) weist auf die Wichtigkeit etwa vorhandener bezw. entstehender Kristallkeime hin.

[2]) B. u. Sch. S. 43.

[3]) T. Z. 1905. S. 949.

Digitized by Google

Nach den deutschen Normen bezeichnet man einen Zement, dessen Bindezeit weniger bezw. mehr als zwei Stunden beträgt, als rasch bezw. langsam bindend. Früher wurden schon Zemente, deren Bindezeit mehr als eine halbe Stunde betrug, als „langsam bindend“ bezeichnet, da man früher überhaupt nur Zemente herstellte, die nach unseren heutigen Begriffen unter die rasch bindenden zu rechnen sind. Neuere Erfahrungen haben ergeben, dass bei langsamem Abbinden grössere Festigkeit erreicht wird. In diesem Fall sind eben die Kristallisationszentren seltener, die Kristalle werden länger, ihre Berührungsflächen und somit ihre Adhäsion grösser. Wird ein raschbindender Zement mit Wasser zu lang gerührt, so wird die Kristallisation gestört, es findet nur noch unvollständiges Abbinden statt. Solche Zemente bezeichnet man in der Praxis als „überrührt“.

Das „eigentliche Erhärten“ oder „Nacherhärten“ des Portlandzements ist nach Büsing und Schumann von dem vorhergehenden Abbinden wohl zu unterscheiden, ohne dass angegeben würde, worin eigentlich der Unterschied beider Vorgänge besteht. Le Chatelier nimmt, wie erwähnt, an, dass beim Abbinden das Aluminat, beim eigentlichen Erhärten das Silikat hydratisiert werde. Aber selbst wenn das Vorhandensein von hydratisiertem Aluminat erwiesen wäre, so könnte man doch wohl kaum annehmen, dass beide Vorgänge zeitlich scharf gegeneinander abgegrenzt wären. Tomei[1]) glaubt, dass bei der Nacherhärtung eine Änderung in der „physikalischen und chemischen Konstitution“ des Zements stattfinde. Um dies zu beweisen untersucht er die Einwirkung verschiedener Reagentien (Chlorammonium-, Natriumacetatlösung) nach kürzerer und längerer Erhärtungszeit. Dabei macht sich mit der Zeit eine Abnahme des unter gleichen Verhältnissen ausziehbaren Kalks bemerklich, weshalb auf eine „Festigung der Konstitution“ geschlossen wird, da die Kohlensäureaufnahme allein zu gering ist, um diese Erscheinung zu erklären.

---

[1]) P. 1895.

Digitized by Google

Volumänderungen des erhärteten Zements.

Wie das Volum anderer Baustoffe, so ist auch das des Portlandzements unter normalen Verhältnissen geringen Änderungen unterworfen. Beim Erhärten des Zements in Wasser findet in der Regel eine sehr geringe Volumzunahme statt[1]). Nach einem Jahr ist dieselbe ziemlich beendet, dann tritt in manchen Fällen eine geringe Volumverkleinerung ein. Auch beim Durchtränken des Zements mit Wasser findet eine geringe Ausdehnung, beim Trocknen ein geringes Schwinden statt. Diese an sich schon sehr unbedeutende Volumänderungen werden noch schwächer, wenn, wie dies ja in der Praxis stets der Fall ist, nicht reiner Zement, sondern eine Zement-Sandmischung zur Verwendung kommt.

Stärkeres Schwinden, welches zur Bildung der sogenannten Schwindrisse führt, beobachtet man, wenn reiner Zementmörtel an der Luft rasch austrocknet, namentlich wenn die Austrocknung eine ungleichmässige ist. Diese Schwindrisse sollen bei sehr fein gemahlenen Zementen besonders leicht auftreten. Schwindrisse entstehen nicht, wenn man sandhaltigen Mörtel verwendet und denselben vor zu raschem Austrocknen schützt.

Weit gefährlicher als das Schwinden ist das Treiben, die über das normale Mass hinausgehende Volumzunahme des erhärteten Zements, welches zur Bildung von „Treibrissen" weiterhin zur vollständigen Zerklüftung des Zements führen kann[2]). Diese Erscheinung war besonders früher sehr gefürchtet, solange man ihre Ursachen noch nicht kannte. Man beobachtet das Treiben bei Zementen, welche zu schwach

---

[1]) Schumann. P. 1881. Le Chatelier gibt an, die Ausdehnung betrage durchschnittlich etwa $\frac{1}{1000}$ linear. Tomei (P. 1894) hält übrigens geringes Schwinden bei 90tägiger Wasserlagerung für normal.

[2]) An den Probekörpern treten, wenn der Zement treibt, netzartig verteilte, feine Risse auf, bei stärkerem Treiben Verkrümmungen und Kantenrisse.

Digitized by Google

gebrannt oder zu kalkreich sind (Kalktreiben) bei solchen, welche grössere Mengen von Gips und bei solchen, welche grössere Mengen von Magnesiumverbindungen enthalten. Das Treiben tritt an feuchter Luft und im Wasser rascher ein, als an trockener Luft. Die Treibrisse zeigen, dass bei der Hydratisierung des Calciumoxyds und des Magnesiumoxyds, wenn dieselbe nach dem Abbinden erfolgt, im Innern der Zementmasse bedeutende Kräfte auftreten, über deren Ursache uns noch nichts näheres bekannt ist. Bei Gegenwart von Gips entsteht eine Doppelverbindung mit Calciumaluminat (S. 70), welche infolge ihres hohen Kristallwassergehalts ein grosses Volum einnimmt.

Das Treiben macht sich oft erst nach Monaten und Jahren bemerklich, während die erwähnten Reaktionen, besonders die Hydratisierung des Calcium- und Magnesiumoxyds doch wohl höchstens einige Tage erfordern. Le Chatelier führt diese merkwürdige Erscheinung zurück auf die Löslichkeit aller Zementbestandteile und die Zunahme dieser Löslichkeit mit dem Druck. Nimmt man an, dass die auftretenden Kräfte nicht ausreichen, um ein sofortiges Zerreissen herbeizuführen, so müssen Spannungen in der Zementmasse auftreten. An den Stellen, wo höherer Druck herrscht, vermehrt sich die Löslichkeit der aktiven Bestandteile, an Stellen, wo kein Druck vorhanden ist, scheiden sich dieselben wieder ab. Diese Reaktion, welche sich wegen der geringen Löslichkeit der daran beteiligten Verbindungen sehr langsam vollzieht, kann, wenn nicht vorher der Bruch eintritt, allmählich zur vollständigen Beseitigung der auftretenden Kräfte führen. Nach dieser Theorie müsste ein Versuchskörper aus Zement, wenn er fortwährend nass gehalten wird, unter dem immerwährenden Einfluss einer bestimmten Kraft (z. B. eines Gewichts) schliesslich brechen. Für Zement konnte der experimentelle Beweis dafür noch nicht erbracht werden, dagegen für Gips, wo die Löslichkeit grösser ist und infolgedessen der Vorgang sich rascher abspielt.

Digitized by Google

Das Kalktreiben beobachtet man bei allen Zementen, welche freies Calciumoxyd enthalten. Schon Beimischung von 1% CaO zu einem volumbeständigen Zement veranlasst deutliches Treiben. Die Erscheinung rührt von der nach dem Abbinden erfolgenden Hydratisierung des freien Calciumoxyds. Diese Reaktion beansprucht stets längere Zeit, wenn Calciumoxyd mit anderen Stoffen innig vermengt ist (S. 34). Wenn sich Calciumoxyd in einem abgeschlossenen Raume hydratisiert, so entsteht ein ungeheurer Druck. Davon wird neuerdings bei der Kalksandsteinfabrikation praktischer Gebrauch gemacht. Woher dieser Druck kommt, ist nicht bekannt. Das Volumen des Kalkhydrats ist, wie aus den spezifischen Gewichten hervorgeht, kleiner, als das des Calciumoxyds plus dem des aufgenommenen Wassers und zwar um etwa $^1/_8$ von der aufgenommenen Wassermenge. Die bei der Hydratation stattfindende Temperaturerhöhung reicht auch zur Erklärung nicht aus. Jedenfalls müssen beim Treiben Hohlräume entstehen, d. h. nur das scheinbare, nicht das absolute Volum des Mörtels wird vermehrt. Michaëlis[1]) nimmt an, dass Kalkhydratkristalle in der Zementmasse wie Keile wirken und dadurch Spannungen veranlassen auch bei nicht treibenden, kalkreichen Zementen, worauf die in manchen Fällen eintretenden Verminderungen der Zugfestigkeit zurückgeführt werden.

Da die Treibrisse an Versuchskörpern oft erst nach längerer Zeit sichtbar werden, so sind von verschiedenen Seiten abgekürzte Prüfungsmethoden vorgeschlagen worden, über deren Wert aber noch sehr verschieden geurteilt wird. Neben der gewöhnlichen Art der Beobachtung eines Zementkuchens auf einer Glasplatte, wurde früher vielfach die „Glasprobe“ verwendet: Der Zementbrei wird in ein Wasserglas gefüllt. Durch treibende Zemente wird dasselbe nach einigen Tagen oder Wochen gesprengt. Da aber, wie erwähnt, normaler Weise bei der Frhärtung eine geringe Volumzunahme

[1]) P. 1905.

Digitized by Google

stattfindet, so kann ein Zerspringen des Glases noch nicht als Beweis für Treiben angesehen werden. Heintzel empfiehlt, zu dieser Probe Reagensgläser zu benützen, da dieselben etwas elastisch sind und durch guten Zement wenigstens innerhalb vier Wochen nicht zerstört werden sollen, doch ist auch hier die für den Versuch erforderliche Zeit länger, als wegen der Bedürfnisse der Praxis erwünscht ist.

Le Chatelier, Michaëlis[1]) und andere empfehlen die Kochprobe, um das Kalktreiben innerhalb kurzer Zeit feststellen zu können. Der Zement wird nach dem Abbinden etwa sechs Stunden lang bei 100° der Einwirkung von Wasserdampf ausgesetzt. Dadurch wird die Hydratisierung des noch vorhandenen freien Calciumoxyds und das damit verbundene Treiben rascher herbeigeführt. Die Volumvergrösserung kann mit Hilfe verschiedener Apparate (Klebe, Prüssing, Michaëlis) gemessen werden. Es hat sich aber häufig gezeigt, dass Zemente, welche die Kochprobe nicht bestanden, sich in der Praxis als volumbeständig erwiesen. Dieselbe wurde deshalb vom Verein deutscher Portlandzementfabrikanten[2]) nicht als entscheidend anerkannt. Besonders aber spricht gegen die Kochprobe eine Beobachtung von Gary[3]), wonach ein Zement, welcher viel „Schwachbrand" enthielt, die Kochprobe bestand, aber in gewöhnlicher Weise auf der Glasplatte erhärtet Verkrümmungen zeigte. Dazu kommt, dass Zemente, welche in frischem Zustand ein geringes Treiben zeigen, diese Eigenschaft, falls es sich um „Kalktreiben" handelt, beim Lagern verlieren (S. 114). Wollte man aber die Kochprobe erst nach dem Lagern vornehmen, so würde dadurch die Abkürzung der Prüfung illusorisch[4]). Dieselben Bedenken, welche gegen die gewöhnliche Kochprobe bestehen, müssen auch gegen die von

[1]) P. 1886.
[2]) P. 1901.
[3]) P. 1897.
[4]) Gary. P. 1899.

Digitized by Google

Erdmenger und Michaëlis[1]) vorgeschlagene Kochprobe unter Druck (10 bis 35 Atmosphären) erhoben werden.

Auch andere beschleunigte Raumbeständigkeitsproben (Darrprobe, Kugelglühprobe etc.) haben versagt, weil viele Zemente, welche diese Proben nicht bestanden, sich in der Praxis als volumbeständig bewährten[2]).

Noch schwerer als das Kalktreiben lässt sich das Magnesiatreiben durch mechanische Prüfungsmethoden erkennen, da sich dasselbe oft erst nach Jahren bemerklich macht. Die Hydratisierung des vorher stark erhitzten Magnesiumoxyds verursacht wie die des Calciumoxyds Treiben, vollzieht sich aber viel langsamer. Wahrscheinlich wird auch durch die Hydratisierung von Magnesiumsilikaten Treiben hervorgerufen, doch ist diese Frage noch nicht sicher entschieden. Die Tatsache, dass auch bei solchen Zementen Treiben beobachtet wurde, bei denen der Gehalt an $CaO + MgO$ innerhalb der zulässigen Grenzen lag (falls also die Mischung statt MgO die äquivalente Menge CaO enthalten hätte, so wäre in diesen Fällen sicher volumbeständiger Zement erhalten worden), kann auch so erklärt werden, dass sich die Magnesiumsilikate schwerer bilden, als die entsprechenden Calciumsilikate und infolgedessen ein Teil des Magnesiumoxyds frei bleibt. Hier können nur Versuche mit reinen Magnesiumsilikaten Klarheit schaffen. Jedenfalls gibt nur das stark gebrannte[3]) Magnesiumoxyd Veranlassung zum Treiben, das schwach gebrannte ist unschädlich, wie aus dem Verhalten magnesiahaltiger Romanzemente und hydraulischer Kalke hervorgeht.

---

[1]) P. 1881, 1891, 1893.

[2]) Vgl. Gary. Mitt. aus d. K. mechan. techn. Versuchsanstalten zu Berlin. 1899. H. 1.

[3]) Nach Büsing und Schumann (S. 15) bewirkt nicht gesinterte Magnesia überhaupt kein Treiben. Das Sintern der Magnesia erfolgt aber erst bei einer Temperatur, die viel höher ist, als die Brenntemperatur des Portlandzements und nur im elektrischen Ofen erreicht wird. Durch Fremdstoffe wird der Schmelzpunkt natürlich erniedrigt.

Digitized by Google

Das Magnesiatreiben ist erst seit verhältnismässig kurzer Zeit bekannt. Allerdings weist schon Rivot[1]) darauf hin, dass Zemente, welche neben Kalk Magnesia enthalten, „schwer zu behandeln seien", da die Reaktionen nicht gleichzeitig vollständig verlaufen. Erdmenger[2]) teilt 1875 mit, dass Dolomite treibende Zemente ergeben, Magnesiagehalt im Zement also gefährlich sei, aber erst Zerstörungen an Bauwerken, die 1884 und in den folgenden Jahren beobachtet wurden, lenkten das allgemeine Interesse auf diesen Gegenstand. So wurde zum Bau des Rathauses in Kassel ein Zement verwendet, welcher über 27% MgO enthielt und starkes Treiben zeigte. In diesem und vielen anderen Fällen wäre übrigens auch Treiben aufgetreten, wenn der Zement statt Magnesia die äquivalente Menge Kalk enthalten hätte, d. h. der Gehalt an MO (M = Ca + Mg) war zu hoch. Le Chatelier glaubt deshalb, dass überhaupt nur freies Magnesiumoxyd Treiben veranlasst und ein Gehalt an Magnesiumsilikaten nur die Festigkeit des Zements vermindert[3]). Dieselbe Ansicht äussert A. Glässner auf Grund von Versuchen mit schwach und stark basischen Rohmischungen. Dyckerhoff[4]) fand jedoch, dass bei scharf gebrannten magnesiahaltigen Zementen auch dann Treiben eintritt, wenn der Gehalt an MO nicht zu hoch ist, so z. B. bei einem Zement mit 49,0% CaO und 10,8% MgO. Bei einem Gehalt von 4,2% MgO konnte nach 3 Jahren noch eine merklich fortschreitende Ausdehnung festgestellt werden.

Da sich das Magnesiatreiben gewöhnlich erst sehr spät bemerklich macht, etwa nach einem Jahr, manchmal aber erst

[1]) Chatoney und Rivot. An. d. M. 5. Ser. Bd. 9 (1856). S. 505.

[2]) Dingl. polyt. J. 209. S. 286. u. J. 1875.

[3]) Chem. Ind. 1902. S. 507.

[4]) P. 1889, 1892. Umgekehrt führt F. Hart (T. Z. 1904) das Treiben auf die Hydratation eines Magnesiumsilikats $3\,MgO\,.\,2\,SiO_2$ zurück. Er schliesst dies daraus, dass beim Behandeln von Zement mit Essigsäure angeblich ein Gemenge von $2\,CaO\,.\,Fe_2O_3$ (Al_2O_3) mit $1{,}5\,MgO\,.\,SiO_2$ zurückbleibt (??).

Digitized by Google

nach vier bis fünf Jahren, und demgemäss durch die gewöhnliche Zementprüfung nicht festzustellen ist, auch die Anwendung der Kochprobe sich, wie erwähnt, nicht empfiehlt, so war es wünschenswert, eine Grenzzahl für den zulässigen Gehalt eines Zements an Magnesia aufzustellen, um so schon durch die Analyse sicher zu sein, dass kein Magnesiatreiben entstehen kann. Nun ist dies bei Zementen mit bis 3% MgO niemals beobachtet worden, wo aber genau die obere Grenze zu ziehen ist, darüber gehen die Ansichten auseinander. Der Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten setzte dieselbe auf 4% fest. Dyckerhoff[1]) glaubt, dass 4% MgO den Zement bereits merklich verschlechtern. Schott[2]) hält selbst 5% und v. Blaese[3]) bei mageren Mörteln selbst 8% für unschädlich. Grauer[4]) wies durch zahlreiche Versuche nach, dass 4% MgO noch kein Treiben bedingen.

Das Gipstreiben wird beobachtet, wenn der Portlandzement Gips in grösserer Menge enthält, auch wenn Gipslösung und andere lösliche Sulfate auf denselben einwirken. Gewöhnlich macht sich dasselbe schon nach etwa vier Wochen bemerklich. Rivot[5]) suchte das Gipstreiben dadurch zu erklären, dass die Erhärtung des Gipses unter Volumzunahme und nicht gleichzeitig mit der des Zements erfolge. Diese Erklärung wird dadurch hinfällig, dass auch der hydratisierte Gips Treiben verursacht. Durch die Untersuchungen von Candlot und Michaëlis wissen wir, dass das Gipstreiben durch die Bildung eines Calciumsulfoaluminats (s. S. 70) hervorgerufen wird. Dieses Salz ist sehr reich an Kristallwasser. In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, dass Gipstreiben an trockener Luft nicht stattfindet. Können sich nur kleine Mengen dieses Sulfoaluminats bilden, so tritt kein

[1]) P. 1890.
[2]) P. 1893.
[3]) P. 1899.
[4]) P. 1902.
[5]) Chatoney und Rivot. An. d. M. 1856. S. 505.

Digitized by Google

Treiben ein, der Zement wird dann sogar dichter und fester. Geringer Gipszusatz, wie er angewendet wird um das Abbinden zu verlangsamen, wirkt daher günstig. Die im Laboratorium des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten ausgeführten Zementanalysen zeigen in den letzten Jahren eine Zunahme des Durchschnittsgehalts an Gips, wohl in Zusammenhang mit der Einführung des Drehrohrofens, welcher im allgemeinen rasch bindende Zemente liefert. Über den zulässigen Maximalgehalt an Gips finden sich verschiedene Angaben, derselbe ist wohl auch vom Tonerdegehalt der Zemente abhängig[1]). Bei der bevorstehenden Revision der deutschen Normen soll der Höchstgehalt an SO_3 auf $2^1/_2\,\%$ festgelegt werden[2]), während bisher nur 2% Gips ($CaSO_4 . 2\,H_2O$) zulässig waren.

Verhalten des erhärteten Zements gegen chemische Einflüsse.

Der erhärtete Zement enthält als Hauptbestandteile Kalkhydrat und ein wasserhaltiges Monocalciumsilikat. Der erstere Bestandteil ist in Wasser löslich und zwar löst ein Liter Wasser bei Zimmertemperatur 1,5 g; der letztere wird von Wasser zersetzt, wobei hauptsächlich Kalkhydrat in Lösung geht. Trotzdem hat sich Portlandzement im allgemeinen als gegen Wasser vollständig widerstandsfähig erwiesen, da durch die Kohlensäure der Luft oder des Wassers eine sehr dichte karbonathaltige Schicht auf der Oberfläche entsteht, welche weiteres Eindringen des Wassers verhindert. Zerstörungen des erhärteten Zements sind nur dann beobachtet worden, wenn derselbe mit fliessendem, kohlensäurehaltigem Wasser längere Zeit in Berührung war, besonders wenn dieses sonst keine oder fast keine gelösten Stoffe enthielt. Das zuerst gebildete Calciumkarbonat wird dann unter Bildung von Bi-

[1]) Michaëlis (P. 1905) glaubt, dass Gipstreiben überhaupt nur bei Zementen, welche Tricalciumaluminat enthalten, vorkommen könne.

[2]) P. 1905.

Digitized by Google

karbonat immer wieder gelöst. Unter diesen Bedingungen werden übrigens auch Kalksteine gelöst und zwar rascher als Zementmörtel.

Schiffner[1]) fand, dass durch fliessendes, kohlensäurehaltiges Wasser alle kalkhaltigen Bindemittel zerstört werden und empfiehlt, den Zement durch das bekannte Verfahren der Fluatierung zu schützen. Es wurde auch versucht, durch Zusatz von Trass zur Mörtelmischung den Zement widerstandsfähiger zu machen[2]). Wenn es auch vom theoretischen Standpunkt aus wahrscheinlich ist, dass dann der erhärtete Zement weniger freies Kalkhydrat enthält, indem ein Teil des Kalks durch die Kieselsäure des Trasses gebunden wird, so verliefen doch die diesbezüglichen Versuche erfolglos[3]). Durch kohlensäurehaltiges Wasser wird eben auch das Calciumsilikat des erhärteten Zements zersetzt.

Übrigens entsteht bei dieser Zersetzung ein gallertartiger Überzug, der im wesentlichen aus einem Gemenge von Kieselsäure, Tonerde und Eisenoxyd besteht und die darunter liegende Zementmasse ziemlich gut schützt, besonders wenn noch die Bildung organischer Stoffe dazukommt[4]).

Säuren, besonders solche, die lösliche Calciumsalze bilden, zerstören den Zement rasch. Auch organische Säuren greifen den Zement stark an, also auch manche Fette und Öle[5]). Gegen Alkalien ist derselbe natürlich beständig und zwar in höherem Grad, als gegen reines Wasser. Was die Einwirkung von Salzen betrifft, so sind die Jonen der Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie Cl und NO_3-ion im allgemeinen[6])

[1]) P. 1899. Über Fälle von Zerstörung durch Wasser berichtet auch Wolle und Schott (P. 1897).

[2]) Michaëlis P. 1896.

[3]) Schiffner P. 1899.

[4]) B. u. Sch. S. 34.

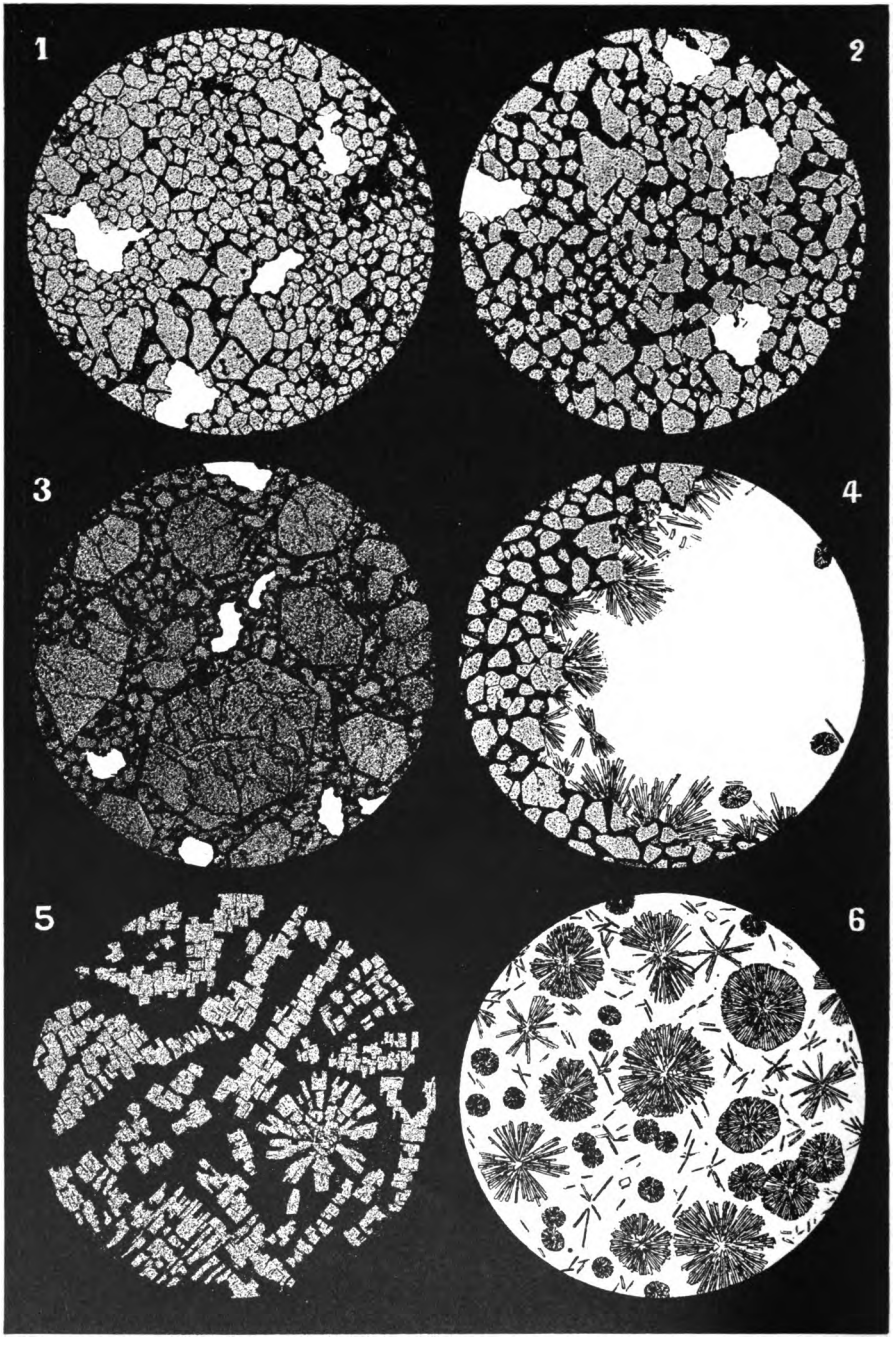
[5]) Bm. 1905. S. 213.

[6]) Chlorcalciumlösung kann zur Bildung von Calciumchloroaluminat (S. 70) Anlass geben, ist also nicht in allen Fällen indifferent, wie Büsing und Schumann (S. 36) schreiben. (Vgl. auch S. 154.)

Digitized by Google

ohne Einwirkung. Lösliche Sulfate können die Entstehung von Calciumsulfoaluminat (S. 70) hervorrufen und Treiben veranlassen. Magnesiumsalze wirken nachteilig auf die Festigkeit des Zements, da sie eine Lösung des Kalkhydrats unter Abscheidung von Magnesiumhydrat bewirken. Diese Reaktionen kommen bei der Einwirkung des Meerwassers auf Portlandzement in Betracht, welche wegen ihrer grossen praktischen Wichtigkeit in einem besonderen Kapitel besprochen werden soll.

Digitized by Google



Digitized by Google

Die Figuren auf nebenstehender Tafel sollen die Zusammensetzung des Zementklinkers und den Erhärtungsvorgang veranschaulichen; sie sind dem Werk von H. Le Chatelier „Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques", Paris 1904, mit gütiger Erlaubnis des Verfassers und Verlegers entnommen. Dieselben stellen dar:

Figur 1. Den Dünnschliff von einem „Zementknollen" (S. 91) mit Alitkristallen, die durch eine geringe Menge eisenhaltiger Schmelze voneinander getrennt sind.

Figur 2. Den Dünnschliff eines Portlandzementklinkers mit Alitkristallen und einer grösseren Menge von eisenhaltiger Schmelze (Celit).

Figur 3. Einen ähnlichen Zement mit einigen besonders grossen Alitkristallen (vgl. die Abbildungen auf S. 105).

Figur 4. Den Beginn der Hydratisierung eines Portlandzements mit den langgestreckten Kristallen von wasserhaltigem Monocalciumsilikat (die Grösse derselben ist in der Figur stark übertrieben dargestellt).

Figur 5. Synthetisch dargestellte Kristalle von $3\,CaO . 2\,Al_2O_3$.

Figur 6. Einen kristallisierten Niederschlag von hydratisiertem Tricalciumaluminat $3\,CaO . Al_2O_3 . 12\,H_2O$. (?)

Die beiden letzteren Stoffe konnten im Portlandzement nicht nachgewiesen werden, ihr Vorhandensein ist deshalb noch fraglich (vgl. S. 65 und 101).

Digitized by Google

5. Kapitel.

Portlandzement und Meerwasser.

Meeresbauten unter Verwendung von Portlandzementmörtel ausgeführt sind schon öfters innerhalb kurzer Zeit vollständig zerstört worden. Wenn auch in solchen Fällen Fehler in der Wahl und Anwendung des Mörtels gemacht worden sind, so gehen doch die Ansichten darüber noch auseinander, ob Portlandzement dem Meerwasser dauernd zu widerstehen vermag. Schuliatschenko[1]) hat zur Untersuchung dieser Frage viele Seehäfen besichtigt und kam zu dem Schluss, dass man sich vorläufig zufrieden geben müsse, wenn die Seebauten mehrere Jahrzehnte lang aushalten können. Günstiger urteilen Büsing und Schumann[2]): „Dass früher in zahlreichen Fällen Schäden an Seewasserbauten aufgetreten sind, ist nicht in mangelhaften Eigenschaften des Portlandzements begründet, sondern findet durch fehlerhafte Konstruktion der Bauwerke, falsche Mischungsverhältnisse des Mörtels oder mangelhafte Verarbeitung seine Erklärung; auch im Meerwasser nimmt die Festigkeit des Portlandzements fortwährend zu[3]), das Gefüge wird mit der Zeit dichter infolge der Abscheidung von Magnesiumhydrat und Bildung von Calciumkarbonat; dazu kommt noch der Schutz der Oberfläche durch Schlamm und Vegetation.“ Diese Beurteilung der Sachlage dürfte jedoch etwas zu optimistisch sein, denn dass die „Meer-

[1]) P. 1903.

[2]) B. u. Sch. S. 37.

[3]) Dass im Meerwasser nicht dieselbe Festigkeit erreicht wird, wie im Süsswasser, unterliegt keinem Zweifel mehr.

Digitized by Google

wasserfrage" auch gegenwärtig noch eine Rolle spielt, beweisen unter anderem die Versuche in grossem Massstab, welche an der Küste von Sylt auf Veranlassung des Vereins Deutscher Portlandzementfabrikanten angestellt werden.

Schon Vicat hatte sich mit der Zerstörung von Wassermörteln durch Meerwasser beschäftigt, eine umfangreiche Arbeit über diesen Gegenstand haben Chatoney und Rivot[1]) veröffentlicht. Dieselben bestätigten, was schon Vicat festgestellt hatte, dass durch die Magnesiumsalze des Meerwassers Kalkhydrat in Lösung geht und dafür Magnesiumhydrat abgeschieden wird, wodurch die Festigkeit notleidet, auch fanden sie, dass durch die Einwirkung von Sulfaten Treiben hervorgerufen werden kann. Sie nahmen ferner an, durch den Kochsalzgehalt des Meerwassers werde das Abbinden verzögert. Bei Verwendung von Portlandzement zu Meerwasserbauten wird von Rivot Zusatz von etwas Kalkhydrat empfohlen, um so die Bildung eines schützenden Überzugs von Calciumkarbonat zu erleichtern, also das gerade Gegenteil von dem heute vielfach versuchten Verfahren der Zumischung von Stoffen, die reich an Kieselsäure sind.

Seit ungefähr fünfzig Jahren werden nun von verschiedenen Seiten Versuche angestellt, um die Einwirkung des Meerwassers auf Portlandzement zu studieren. Dieselben werden dadurch erschwert, dass die Veränderungen des Zements meist erst nach längerer Zeit wahrnehmbar sind, so dass die Untersuchungen jahrzehntelang fortgesetzt werden müssen. Bei Versuchen in grossem Massstabe, die im Meere selbst vorgenommen werden, ist es ausserdem schwer, unter den zahlreichen möglichen Ursachen der Zerstörung die tatsächlich wirkenden festzustellen und bei solchen im Kleinen unter Anwendung bestimmter Salzlösungen lässt sich der Einwand erheben, dass dieselben mit den Verhältnissen der Praxis

[1]) Considérations générales sur les matériaux employés dans les constructions de mer. An. d. M. 1856. S. 505.

Digitized by Google

im Widerspruch stehen, besonders da hier die mechanischen Wirkungen des Meerwassers gar nicht zur Geltung kommen, während doch der Anprall der Wellen sicher das Zerstörungswerk wesentlich begünstigt[1]).

Dass bei den Versuchen hie und da widersprechende Resultate vorkommen, erklärt sich wohl dadurch, dass die Versuchsbedingungen nicht genau übereinstimmten. Kanter hat z. B. gefunden, dass durch den Kohlensäuregehalt und die Temperatur der überstehenden Luft die Leitfähigkeit der Lösung, in welcher die Versuchskörper liegen, wesentlich beeinflusst wird.

Von den im Meerwasser vorliegenden Jonen sind nach den bisherigen Erfahrungen das Mg-, das Cl- und das SO_4-ion auf den erhärteten Portlandzement von Einwirkung.

Vicat behandelte Zementpulver mit überschüssiger Magnesiumsalzlösung und fand, dass dasselbe vollständig zersetzt wurde, wobei sich Magnesiumhydroxyd abschied. Wird dagegen erhärteter Zement mit Magnesiumsalzlösungen behandelt, so scheidet sich nur in der äusseren Schicht Magnesiumhydroxyd ab. Trotzdem wird nach Untersuchungen von Maynard und von Le Chatelier[2]) auch das Calciumhydroxyd der darunterliegenden Zementmasse allmählich gelöst, diffundiert nach aussen und setzt sich dort mit den Magnesiumsalzen um. Nach vollständiger Lösung des freien Kalks werden die Calciumsilikate zersetzt, wenn nicht die äussere Schicht der Zementmasse für Wasser undurchlässig wird. Durch die Auflösung des Kalkhydrats wird nicht nur die Festigkeit vermindert, sondern auch die Porosität des Mörtels erhöht und dadurch das spätere Eindringen des Meerwassers erleichtert. Anderseits bietet die entstehende Kruste von Magnesiumhydroxyd einen Schutz gegen die weitere Zersetzung der dar-

[1]) Büsing und Schumann (S. 136) halten sogar die mechanischen Ursachen für die schwerer wiegenden.

[2]) Etudes préliminaires au sujet de la décomposition des ciments à la mer. Paris 1904.

Digitized by Google

unter liegenden Zementmasse; diese Kruste enthält ausserdem Calciumsulfoaluminat, Calcium- und Magnesiumkarbonat, nach Le Chatelier auch Magnesiumoxychlorid; übrigens fehlen bis jetzt genaue analytische Daten über ihre Zusammensetzung. Jedenfalls ist dieselbe für die Erhaltung des Zements ausserordentlich wichtig.

Durch doppelte Umsetzung des im Zement enthaltenen Calciumhydroxyds mit dem Chlormagnesium des Meerwassers entsteht eine chlorcalciumhaltige Lösung. Es war deshalb von Interesse, die Einwirkung von Chlorcalciumlösungen verschiedener Konzentration auf Zement zu studieren. Diese Untersuchungen, welche wir Candlot[1]) verdanken, ergaben wichtige Resultate.

Benützt man zum Anrühren des Zements verdünnte Chlorcalciumlösungen mit 20 bis 60 g $CaCl_2$ im Liter, so wird das Abbinden verlangsamt[2]), ebenso verhält sich Meerwasser; nur bei Zementen, die lange Zeit gelagert waren und ohnehin schon langsam binden, findet keine Einwirkung mehr statt. Die Festigkeit, welche der Zement erreicht, wird eine höhere, als wenn er mit gewöhnlichem Süsswasser angemacht wird. Bei treibenden Zementen treten die Treiberscheinungen entweder gar nicht ein, oder doch in viel schwächerem Masse.

Diesen Einfluss der Chlorcalciumlösung erklären Le Chatelier[3]) und Candlot durch die Einwirkung derselben auf das Calciumoxyd und auf die Aluminate. Das Löschen des Kalks wird nämlich durch Chlorcalciumlösung viel schneller, als durch reines Wasser bewirkt. Bei überbranntem Kalk, wo das Löschen mit Wasser mehrere Tage braucht, erfolgt dasselbe mit Chlorcalciumlösung schon in einigen Stunden,

---

[1]) Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale 1889. T. Z. 1892. S. 890.

[2]) Nach Heintzel, T. Z. 1889, S. 346 und 373, wird in Deutschland schon seit 1873 Chlorcalciumlösung zur Verlängerung der Bindezeit benützt.

[3]) Mortiers hydrauliques. S. 151.

Digitized by Google

dabei steigt auch die Temperatur viel höher, als mit reinem Wasser. Der Grund liegt in der intermediären Bildung eines Calciumoxychlorids, das sich unter Abscheidung von Kalkhydrat zersetzt. Das Chlorcalcium wirkt also katalytisch.

Das Kalktreiben wird durch Chlorcalciumlösung verhindert, weil das freie Calciumoxyd sich vor dem Abbinden hydratisiert.

Durch die Wirkung des Chlorcalciums auf den freien Kalk lässt es sich auch erklären, dass frisch hergestellte Versuchskörper, wenn man sie in Meerwasser oder Chlorcalciumlösung bringt, schon durch minimale Mengen von freiem Kalk zerstört werden können: durch das rasche Ablöschen entstehen feine Spalten, während der Zement bei langsamerer Hydratisierung Stand gehalten hätte.

Konzentrierte Chlorcalciumlösungen mit etwa 300 g $CaCl_2$ im Liter wirken auf Portlandzement wesentlich anders als verdünnte. Für die Beurteilung des Verhaltens von Portlandzement gegen Meerwasser haben übrigens nur die letzteren Interesse. Konzentrierte Lösungen zum Anrühren verwendet beschleunigen das Abbinden wesentlich und bewirken, dass der Zement sehr rasch hohe Festigkeit erlangt. Bei Zementen, die schon längere Zeit gelagert haben, ist die Beschleunigung der Erhärtung geringer. Candlot nimmt an, dass diese Wirkung konzentrierter Chlorcalciumlösungen auf dem Auskristallisieren einer Doppelverbindung mit Calciumaluminat beruht. G. Friedel hat ein solches Doppelsalz von der Formel $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,CaCl_2\,.\,10\,H_2O$ dargestellt. Wahrscheinlich existieren noch andere ähnlich zusammengesetzte Salze.

Das Magnesiumsulfat des Meerwassers wirkt auf den Zement zunächst unter Abscheidung von Magnesiumhydrat und Bildung einer Lösung von Calciumsulfat; letzteres Salz bewirkt aber das Gipstreiben[1]), das mit der Abscheidung von Cal-

[1]) Auch beim Gipstreiben nimmt übrigens, wie beim Kalktreiben, nur das sichtbare (scheinbare) Volum zu, die Zahl der Hohlräume vermehrt sich, das absolute Volum nimmt dagegen ab, wie Le Chatelier nachgewiesen hat.

Digitized by Google

ciumsulfoaluminat (S. 70 und S. 146) zusammenhängt, wie 1892 von Candlot und ungefähr gleichzeitig von Michaëlis gezeigt wurde. In der Angabe der Zusammensetzung dieser Verbindung stimmen allerdings beide Forscher nicht vollständig überein, da das Salz ziemlich leicht zersetzlich und deshalb schwer rein darzustellen ist. Candlot hatte die Formel $2\,(3\,CaO\,.\,Al_2O_3)\,.\,5\,CaSO_4\,.\,120\,H_2O$ aufgestellt, Michaëlis[1]) findet, dass aus kalter Lösung $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,CaSO_4\,.\,30\,H_2O$, aus warmer $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,CaSO_4\,.\,12\,H_2O$ abgeschieden wird.

Rebuffat[2]) bestreitet zwar, dass die Bildung von Calciumsulfoaluminat das Treiben hervorrufe, da dasselbe noch nie in namhafter Menge im Zement nachgewiesen werden konnte und da es durch Chlormagnesium-, sowie durch Chlornatriumlösung, also auch durch Meerwasser leicht zerstört wird. Dagegen macht Le Chatelier geltend, dass das Sulfoaluminat nur in der dünnen, magnesiumhydrathaltigen Kruste des Portlandzements vorhanden sei, wobei es allerdings an der Aussenseite durch die Magnesiumsalze des Meerwassers rasch zerstört werde.

Allerdings ist es nicht ganz leicht zu erklären, wie dann das Treiben zustande kommen soll, wenn sich im Innern der Zementmasse gar kein Sulfoaluminat befindet. Le Chatelier teilt jedoch Beobachtungen an einem Versuchskörper mit, der in Magnesiumsulfatlösung aufbewahrt wurde, nach denen das Eintreten von Treiberscheinungen auch bei nur oberflächlicher Bildung von Calciumsulfoaluminat möglich erscheint. An dem Versuchskörper entstand eine weisse Kruste, die allmählich etwas in die Oberfläche des Zements eindrang. Nach einiger Zeit löste sich dieselbe, jedenfalls durch Treiben, an einzelnen Stellen los, bei längerer Versuchsdauer wurde jedoch der Überzug immer dichter und fester haftend, so dass schliesslich das Treiben dieses Überzugs zu einer Spaltung des Ver-

---

[1]) T. Z. 1892. S. 105.

[2]) T. Z. 1901. S. 274, 1335; 1902. S. 1793. Bm. 1901. S. 26.

Digitized by Google

suchskörpers führte. Die Zerstörung wird natürlich noch leichter stattfinden, wenn die Oberfläche des Zements nicht glatt ist, sondern Hohlräume aufweist. In Übereinstimmung damit steht auch eine andere Beobachtung Le Chateliers. Er bewahrte zwei Probekörper in Magnesiumsulfatlösung auf, bei dem einen wurde die entstehende Kruste täglich entfernt, bei dem andern unberührt gelassen, der erstere zeigte nach drei Monaten noch kein Treiben, der letztere war voll von Rissen.

Le Chatelier hat nun Zemente hergestellt, bei denen die Tonerde durch andere Metalloxyde: Kobaltoxyd, Manganoxyd, Eisenoxyd, Chromoxyd ersetzt war. Die daraus hergestellten Probekörper zeigten mit Gips viel geringere Volumzunahme[1]). Nach Schott[2]) wurde übrigens ein Zement, der frei von Tonerde war und 12% Eisenoxyd enthielt, durch Meerwasser zerstört. Ob sich dabei vielleicht ein Calciumsulfoferrit gebildet hat (Le Chatelier nimmt die Existenz einer solchen Verbindung an), ist nicht entschieden.

Von grösstem Einfluss auf die Erhaltung des Zements im Meerwasser ist dessen grössere oder kleinere Dichte. R. Dyckerhoff[3]) bestimmte bei verschiedenen Zementen die Aufnahme von SO_3 während der Lagerung im Meerwasser. Ein Mörtel im Mischungsverhältnis 1 Zement : 1 Sand hatte nach 12 Wochen kaum mehr SO_3 aufgenommen, als ein solcher im Verhältnis 1 Zement : 6 Sand. Mithin musste bei letzterem die Zersetzung des Zements eine viel stärkere sein. Dies ergab sich auch aus den Festigkeitszahlen. Demnach sind jedenfalls magere Mörtel zur Verwendung bei Meeresbauten ungeeignet.

---

[1]) Die Versuchszemente wurden sehr fein gepulvert, mit Wasser angerührt, hierauf mehrere Monate bei Abschluss von Kohlensäure unter Wasser aufbewahrt, um „vollständige" Hydratisierung zu erreichen, dann noch feucht zerkleinert, mit ihrem halben Gewicht Gips vermengt und aus der feuchten Mischung Versuchskörper hergestellt, deren Volum von Zeit zu Zeit gemessen wurde.

[2]) J. 1893.

[3]) P. 1893.

Digitized by Google

Zur Vergleichung der Porosität verschiedener Mörtel wurden von Clave, Debray und anderen Versuche unternommen, indem Salzlösungen unter verschiedenem Druck durch Zementblöcke filtriert wurden. Die Resultate standen jedoch mit den Erfahrungen der Praxis nicht im Einklang, da sich die vorhandenen Poren bei der Filtration gewöhnlich rasch schliessen. Bessere Resultate erhielt Le Chatelier durch Diffusion von Salzlösungen. Die Versuchskörper wurden z. B. in Ferrocyankalium- oder Schwefelnatriumlösung gelegt, dann mit einer Ferrisalz- bezw. Bleisalzlösung behandelt. Die entstehenden gefärbten Niederschläge zeigen, wie weit die erste Lösung eingedrungen ist.

Um nun Mörtel von möglichst grosser Widerstandsfähigkeit gegen Meerwasser zu erhalten, sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Die Verwendung fetter, d. h. sandarmer Mischungen (z. B. 1 Zement : 1 Sand oder 1 Zement : 2 Sand), ist allgemein als richtig anerkannt. Weitere Bestrebungen zielen darauf, den Gehalt des erhärteten Zements an Tonerde, sowie an Kalkhydrat zu vermindern, da die Tonerde Treiben hervorrufen kann[1]) und das Kalkhydrat von allen Bestandteilen des Zements durch Meerwasser am schnellsten angegriffen wird.

Die Verwendung von tonerdearmem „Erzzement“ wurde von Michaëlis angeregt. Derselbe hat sich bei Versuchen auf Sylt bis jetzt gut bewährt[2]). Bei tonerdereichem Rohmaterial schlägt Michaëlis[3]) vor, kalkarme Zemente herzustellen, bei denen die Gefahr des Treibens geringer ist, da kein basisches Aluminat und weniger freies Kalkhydrat entsteht.

---

[1]) Die Gefahr der Bildung von Sulfoaluminat und des damit verbundenen Treibens besteht hauptsächlich bei Zementen, welche neben hohem Tonerdegehalt hohen Kalkgehalt aufweisen. In Übereinstimmung damit steht die Beobachtung, dass Tricalciumaluminat mit Sulfaten viel rascher und stärker treibt, als Bicalciumaluminat.

[2]) P. 1905.

[3]) P. 1896.

Digitized by Google

Um den Gehalt des erhärteten Zements an Kalkhydrat herabzusetzen, wird von Michaëlis[1]), Le Chatelier und anderen das Zumischen solcher Stoffe empfohlen, die reich an reaktionsfähiger Kieselsäure sind und den freien Kalk in Silikat überführen sollen[2]). Nach Michaëlis begünstigen dieselben zugleich die Quellung und erhöhen die Undurchlässigkeit des Mörtels, möglicherweise findet auch eine Reaktion mit den Sulfaten des Meerwassers statt[3]). In erster Linie kommen für diesen Zweck Trass und gemahlene Hochofenschlacke in Betracht. Über die Nützlichkeit solcher Zuschläge können jedoch nur praktische Versuche entscheiden, denn es ist zwar wahrscheinlich, aber noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, dass dieselben eine chemische Wirkung auf den Zement ausüben, noch weniger ist es sicher, ob das dabei entstehende Calciumsilikat gegen Magnesiumsalze wesentlich widerstandsfähiger ist, als das Kalkhydrat. Ein Nachteil bei der Verwendung von Trass liegt jedenfalls darin, dass derselbe zum Anmachen ziemlich viel Wasser bedarf.

Im allgemeinen scheint aus den bisherigen Versuchen hervorzugehen, dass der Zusatz kieselsäurereicher Stoffe zum Portlandzement von günstiger Wirkung ist, wenn sich derselbe innerhalb enger Grenzen hält, insbesondere wenn diese Stoffe in der Mörtelmischung einen Teil des Sandes, nicht des Zements ersetzen. Dieselbe macht sich aber erst nach einiger Zeit bemerklich.

Nach Versuchungen von Michaëlis[4]) wirken Zusätze

---

[1]) Verh. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. 1896. S. 257.

[2]) Eine andere Methode würde darin bestehen, das Kalkhydrat in Karbonat überzuführen. Da das Meerwasser arm an Kohlensäure ist, so kann die Karbonatbildung nur langsam stattfinden. Nach Le Chatelier kann man dieselbe beschleunigen, indem man dem Mörtel organische Stoffe zusetzt, durch deren allmähliche Zersetzung Kohlensäure frei wird. Dieses Verfahren soll schon bei den Römern benützt worden sein.

[3]) P. 1900, P. 1905. Dyckerhoff hat gefunden, dass der Zementmörtel bei Trasszusatz mehr Schwefelsäure aufnimmt, als ohne diesen.

[4]) Töpfer- und Ziegler-Zeitung. 1882. S. 268.

Digitized by Google

von Puzzolanen und Trass anfangs sogar etwas vermindernd auf die Festigkeit. Nach zwei Jahren wurden folgende Resultate erhalten:

Mischungsverhältnis	Zugfestigkeit
100 Zement + 300 Sand	18,60 kg,
70 Zement + 30 Puzzolane + 300 Sand	24,03 kg,
70 Zement + 30 Trass + 300 Sand .	21,60 kg.

Ähnlich, wenn auch nicht ganz so vorteilhaft wirkte ein Zusatz von gemahlener Schlacke.

Weniger günstig waren die Resultate, welche bei den auf Sylt vorgenommenen Versuchen im grossen erzielt wurden. Es ergab sich, dass Festigkeitssteigerung nur bei einzelnen Mischungen eintrat und die Zugfestigkeit mehr zunahm, als die Druckfestigkeit. Versuche, durch Zusatz von Feinsand dieselbe Wirkung wie durch Trasszusatz zu erzielen, ergaben aber ein negatives Resultat[1]), was für eine chemische Wirkung des Trasses spricht. Merkwürdig ist dagegen, dass der Trasszusatz auf kalkarme Mörtel günstiger zu wirken scheint, als auf kalkreiche[2]), welch letztere doch mehr Kalkhydrat enthalten und weiter, dass sogar Mischungen, denen Kalkhydrat zugesetzt wurde (z. B. 1 Zement : 4 Sand : $^1/_4$ Kalk), sich im Meerwasser ziemlich gut bewährt haben[3]). Dass der Kalkhydratgehalt des erhärteten Zements an sich noch keine Zerstörung desselben durch Meerwasser bedingt und somit von diesem Gesichtspunkt aus der Trasszusatz entbehrlich ist, beweisen die S. 155 erwähnten Versuche von Ljamin und Emelianoff, bei denen das Kalkhydrat im Innern der Zementmasse nach dreissigjähriger Einwirkung des Meerwassers noch intakt war.

Da durch Zusatz kieselsäurereicher Stoffe zum Portlandzement unter bestimmten Verhältnissen eine Verbesserung des Mörtels erzielt werden kann, so lag es nahe, solche

[1]) P. 1900.

[2]) Goslich P. 1901.

[3]) R. Dyckerhoff. P. 1901.

Digitized by Google

von vorn herein beizumischen, namentlich soweit sie zugleich billig sind und ein dem Portlandzement ähnliches Aussehen haben. In erster Linie kommt dafür gepulverte Hochofenschlacke in Betracht. Da nun die Zulassung solcher Beimischungen im Interesse des reellen Handels nicht geboten erschien, hat der Verein Deutscher Portlandzementfabrikanten seit dem Jahre 1882 zu der „Schlackenmischfrage" Stellung genommen. Insbesondere mussten sich die Mitglieder verpflichten, keine derartigen Mischungen unter dem Namen Portlandzement in den Handel zu bringen.

Nun wurde allerdings der Einwand erhoben, die Hochofenschlacke sei als ein kalkarmer, als ein „Nichthandelsportlandzement"[1]) zu bezeichnen, es liege also in solchen Mischzementen nur eine Mischung von kalkarmem mit kalkreichem Portlandzement vor. Portlandzement und Hochofenschlacke unterscheiden sich jedoch wesentlich in Zusammensetzung und Eigenschaften: der CaO-gehalt des Portlandzements beträgt mehr als 58%, der der Schlacke stets weniger[2]), die Schlacke enthält stets Sulfite in reichlicher Menge, ihr spezifisches Gewicht ist niederer als das des Portlandzements. Die gepulverte Schlacke besitzt meist gar keine, die mit Wasser abgeschreckte nur geringe Erhärtungsfähigkeit, auch die Angabe, dass sie durch Ausglühen die Eigenschaft erlange, mit Wasser gut zu erhärten, hat sich nicht bestätigt[3]).

Die Mischungen von Portlandzement mit Hochofenschlacke bis zu einem Gehalt von 30% Schlackenmehl erreichen zwar oft im Wasser die Festigkeit des unvermischten Zements, an der Luft ist dieselbe aber stets geringer[4]).

---

[1]) „Eisen-Portlandzement". Düsseldorf 1904.

[2]) Der CaO-gehalt der Hochofenschlacke ist aber doch so hoch, dass man nicht wohl annehmen kann, dieselbe bewirke eine Bindung des freien Kalkhydrats.

[3]) Schott, J. 1903. Gary, Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Gr. Lichterfelde 1904. S. 123. T. Z. 1905. S. 155.

[4]) P. 1905.

Digitized by Google

In der Praxis ist es zur Verbilligung des Mörtels häufig wünschenswert, dem Portlandzement Schlackenmehl, Trass oder ähnliche Stoffe zuzusetzen. Diese Zusätze erfolgen aber am besten erst auf der Baustelle, da nach Versuchen von Gary[1]) frische Mischungen von Portlandzement und Schlackenmehl bessere Festigkeiten ergeben, als solche, die einige Zeit gelagert haben. Was für chemische Veränderungen beim Lagern stattfinden, ist noch nicht bekannt.

[1]) Mitteilungen aus den K. techn. Versuchsanstalten zu Berlin. 21 (1903). S. 159.

Digitized by Google

Digitized by Google

Verzeichnis technischer Werke

aus dem

VERLAG VON KONRAD WITTWER IN STUTTGART.

Grundriss der Wärmetheorie.

Mit zahlreichen Beispielen und Anwendungen.

Nach Vorträgen an der Kgl. Hochschule in Stuttgart

von

Professor Dr. Jakob J. Weyrauch.

Erste Hälfte.

324 Seiten gr. 8° mit 107 Figuren im Text.

Preis geheftet Mk. 12.—, in elegantem Leinenband gebunden Mk. 13.20.

Grundzüge der Molekular-Physik und der mathematischen Chemie.

Von

Dr. W. C. Wittwer

Professor am k. bayr. Lyceum zu Regensburg.

1893. 8°. 2. Auflage. 198 Seiten.

Preis geheftet Mk. 6.—.

Die thermischen Verhältnisse der Gase

mit besonderer Berücksichtigung der Kohlensäure.

Herausgegeben

von

Dr. W. C. Wittwer

Professor am k. bayr. Lyceum zu Regensburg.

1887. 8°. 56 Seiten.

Preis geheftet Mk. 1.80.

Digitized by Google

VERLAG VON KONRAD WITTWER IN STUTTGART.

Kurzes Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen

unter besonderer Berücksichtigung der neuesten Forschungen.

Von **Dr. Ludwig Wenghöffer.**

1882. 8°. 754 Seiten.

Preis geheftet Mk. 12.—.

Lehrbuch der organischen, reinen und technischen Chemie

auf Grundlage der neuesten Forschungen und der Fortschritte der Technik wesentlich für Studierende auf Universitäten und technischen Lehranstalten, sowie zum Selbststudium für Techniker u. a.

Von **Dr. Ludwig Wenghöffer.**

In zwei Abteilungen. Mit einer Spezialtafel und 43 in den Text gedruckten Holzschnitten. 1884. 8°. 637 Seiten.

Preis geheftet Mk. 10.—.

Die wichtigsten Forschungsresultate auf dem Gebiete Chemie der Kohlenstoffverbindungen

(Zugleich ein Nachtrag zu dem Lehrbuch der Chemie der Kohlenstoffverbindungen).

Von **Dr. Ludwig Wenghöffer.**

1883. 8°. 60 Seiten.

Preis geheftet Mk. 1.20.

Digitized by Google

VERLAG VON KONRAD WITTWER IN STUTTGART.

Der Eisenbetonbau

seine

Theorie und Anwendung.

Herausgegeben

von

Wayss & Freytag A.-G.,

Neustadt a. H., Berlin, München, Düsseldorf, Frankfurt a. M., Strassburg i. E., Stuttgart, Hamburg, Luxemburg, Riga.

Verfasst

von

E. Mörsch,

Professor am Eidgenöss. Polytechnikum in Zürich.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit 227 Textabbildungen und einem Anhang.

Preis:

In elegantem Ganzleinwandband gebunden M. 6.50.

Über hydraulischen Gips (Zementgips)

und über das sogenannte Alaunisieren des Gipses.

Von **Ludwig Mack.**

23 Seiten 8°. **Preis geheftet 50 Pfg.**

Digitized by Google